

13
2.º



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

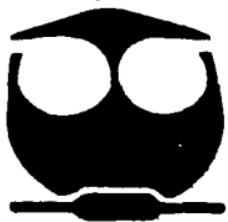
CORROSION ATMOSFERICA DE UN BRONCE
(Cu-9Sn)



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :
HECTOR RENE MENDOZA GARCIA



MEXICO, D. F.

1992

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INDICE

INTRODUCCION.	1
CAPITULO I. GENERALIDADES	3
1.1.1) BRONCE (Cu-Sn)	4
1.1.2) COMPOSICION	5
1.1.3) FORMAS COMERCIALES	7
1.1.4) PROPIEDADES FISICAS	7
1.1.5) PROPIEDADES QUIMICAS	8
1.1.6) CONFORMADO	9
1.1.7) APLICACIONES	9
1.2) CORROSION	11
1.2.1) TERMODINAMICA DE LAS REACCIONES DE CORROSION	16
1.2.2) CINETICA DE CORROSION	20
1.3) CORROSION DEL COBRE	31
1.3.1) POTENCIALES DE ELECTRODO DEL COBRE	33
1.3.2) COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL COBRE	34
1.4) CORROSION ATMOSFERICA DEL COBRE	41
1.5) EFECTO DEL SO_2 EN LA CORROSION ATMOSFERICA DEL COBRE	51
1.6) EFECTO DE LOS Cl^- EN LA CORROSION ATMOSFERICA DEL COBRE	52
1.7) METODOS GRAVIMETRICOS PARA LA DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION	56
1.8) METODOS ELECTROQUIMICOS PARA LA DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION	57

1.8.1) METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL	59
1.8.2) RESISTENCIA DE POLARIZACION R_p	62
CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	65
2.1) OBJETIVOS	65
2.2) DESARROLLO EXPERIMENTAL	65
2.3) PRUEBAS DE PERDIDA DE PESO	66
2.4) MEDIDAS DE POLARIZACION Y CELDA	67
2.4.1) PRUEBAS EXPERIMENTALES	71
2.5) PRODUCTOS DE CORROSION	72
CAPITULO III. RESULTADOS	73
3.1) PRUEBAS DE PERDIDA DE PESO	73
3.2) PRUEBAS ELECTROQUIMICAS	74
3.3) PRODUCTOS DE CORROSION	75
CAPITULO IV. DISCUSION DE RESULTADOS	78
4.1) PRUEBAS DE PERDIDA DE PESO	78
4.2) PRUEBAS ELECTROQUIMICAS	78
4.2.1) POTENCIALES DE CORROSION CONTRA TIEMPO	78
4.2.2) EXTRAPOLACION DE TAFEL	86
4.2.3) RESISTENCIA A LA POLARIZACION	92
4.3) PRODUCTOS DE CORROSION	100
4.4) COMPORTAMIENTO DEL HCl 1:1 COMO SOLUCION DE LIMPIEZA DE PRODUCTOS DE BRONCES OXIDADOS	101

CAPITULO V. CONCLUSIONES	108
APENDICE A	109
APENDICE B	112
APENDICE C	114
APENDICE D	121
BIBLIOGRAFI A	122

INTRODUCCION

INTRODUCCION

El estado de deterioro actual de muchas piezas y estructuras de bronce con valor histórico y artístico es resultado de los efectos que sobre estas ha tenido la atmósfera, la contaminación atmosférica y la lluvia ácida. Los broncees al igual que todas las aleaciones de Cobre, presentan una muy buena resistencia a la corrosión. Sin embargo, en presencia de oxígeno se oxidan dando lugar a la formación de diferentes óxidos, visibles por el cambio de color que sufren en su superficie, lo que es conocido como pátina.

El presente trabajo se basa en la necesidad de evaluar la agresividad de los métodos de limpieza de productos de oxidación en estructuras de bronce particularmente (del Cobre y sus aleaciones en general), para que satisfagan ciertas condiciones de estética y conservación posterior de la pieza para su posible aplicación.

Este estudio se centro en evaluar la agresividad de una solución de HCl 1:1 como agente de limpieza de productos de oxidación en broncees, tomando en consideración que es un ácido no oxidante. Para lo cual se dividió principalmente en dos tipos de pruebas: de pérdida de peso y electroquímicas.

En las pruebas de pérdida de peso, lo que se hizo fue poner una serie de piezas de bronce (Cu-9Sn), en diferentes soluciones y observar los cambios superficiales que sufrieron. Las soluciones que se utilizaron fueron: NaCl 0.5M para simular una atmósfera marina, Na₂SO₄ 0.5M para simular atmósferas industriales, y HCl 1:1 como solución de

limpieza.

Después de estar 14 días en las primeras dos soluciones, y 1 y 8 días en la solución de HCl 1:1, se sacaron, fueron lavadas y secadas con agua destilada y acetona; después se sometieron a la acción de la solución limpiadora, sumergiéndolas en ésta por ciclos de tres minutos, se volvían a lavar y secar con agua destilada, acetona y aire, se tomó su peso para ver la variación de éste y poder obtener su velocidad de corrosión en mpy.

En las pruebas electroquímicas, a los electrodos de trabajo se les aplicó un barrido de potencial (de -200mV a 200mV) para obtener los valores de corriente respectivos y de ahí obtener las gráficas de Tafel correspondientes para obtener la velocidad de corrosión en mpy, mediante los métodos de extrapolación y pendientes de Tafel. Además se obtuvieron gráficas de variación de potencial con respecto al tiempo y de resistencia a la polarización.

Para éstas pruebas se utilizó un potencióstato (EGG Parc, modelo 276) conectado mediante una interfase IEEE 488 a una computadora Apple II.

De los resultados experimentales obtenidos, se pudo comprobar la efectividad de la solución de HCl 1:1 para remover los productos de oxidación. También, que los métodos electroquímicos nos ayudan a evaluar la agresividad de las soluciones de limpieza de una manera mucho más rápida.

CAPITULO I

CAPITULO I

GENERALIDADES:

Junto con el oro, el cobre es uno de los metales con mayor antigüedad e importancia en la historia de la humanidad.

Ello se debe al hecho de que el cobre se encuentra en estado nativo en el suelo, gracias a su nobleza electroquímica.

Se puede decir que el cobre es el más barato y más común de los metales nobles, puesto que se sitúa inmediatamente detrás de la plata, platino y oro.

Este hecho basta para explicar su insustituibilidad en muchas aplicaciones para las que la resistencia a la corrosión es un factor esencial.

La segunda característica importante del cobre es su conductividad eléctrica. Únicamente la plata le supera ligeramente. Así se explica el formidable consumo de cobre por el sector eléctrico.

Un tercer factor influye a través de los siglos: el color cálido del cobre, sin equivalente entre los demás metales, exceptuando el oro. A él se deben todas las aplicaciones artísticas y decorativas del cobre.

Además el cobre presenta una gran maleabilidad que facilita su trabajo.

También la recuperación de chatarra es particularmente fácil y contribuye en una parte al abastecimiento del mercado.

Sin embargo, el cobre no puede servir sin más para todos los usos, sobre todo para los que requieren gran resistencia

mecánica, buena maquinabilidad, gran resistencia a las temperaturas elevadas, al desgaste, etc. En estos casos se puede recurrir a aleaciones del cobre con porcentajes variables de otros metales: Zinc, Aluminio, Estaño, Níquel, Hierro, etc.

En nuestro caso, nos dedicaremos únicamente al estudio de una de sus principales aleaciones, como lo es el bronce.

1.1.1) BRONCE (Cu-Sn)

Los auténticos bronce son aleaciones de cobre y de estaño, con contenidos que varían generalmente del 2 al 20%. Contenidos de estaño más elevados, del orden de 20 a 25%, se encuentran únicamente en bronce especiales, tales como los de campanas.

Los bronce contienen frecuentemente otros elementos, tales como fósforo, zinc, níquel y plomo. Se pueden, pues, distinguir dos familias de aleaciones: bronce binarios y bronce complejos, que contienen un tercer elemento.

Para comprender mejor las propiedades de los bronce es necesario considerar su diagrama de fases (fig. 1). En él se observa una fase α , maleable, en caliente y en frío. Con alto contenido de estaño aparece una segunda fase δ , dura y frágil; es la fase que da su sonoridad a las campanas.

Se comprende pues que, teóricamente, los bronce para forja no puedan tener más del 16% de estaño, para evitar la aparición de la fase δ . En la práctica su contenido de estaño no sobrepasa el 10%. La fase δ se transforma por

calentamiento en una fase γ (estable por encima de 520°C) que a su vez, se transforma en fase β (por encima de 586°C). El eutectoide α más δ se llama comunmente "compuesto δ ", probablemente por su gran riqueza en fase δ .

1.1.2) COMPOSICION

Los bronce binarios son llamados también bronce fosforosos a causa del contenido residual de fósforo añadido como desoxidante. El contenido de fósforo residual es de 0.01 a 0.30%.

Los principales bronce binarios son: CuSn2, CuSn4, CuSn5, CuSn6, CuSn8 para forja; CuSn10 para forja y moldeo; CuSn12

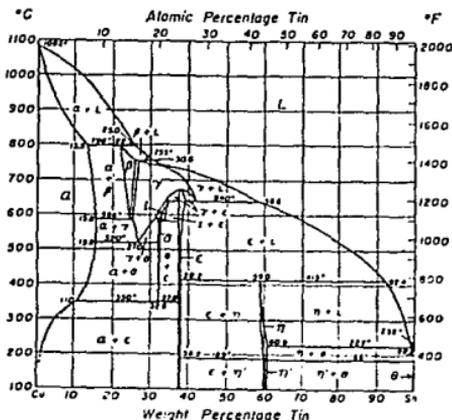


Fig. 1. Diagrama de equilibrio de fases Cu-Sn

y CuSn14 para moldeo, se puede añadir el metal para campanas: CuSn20 aproximadamente, y para moldeo (para la composición del bronce en estudio ver apéndice A).

Entre los bronce compuestos hay que distinguir los bronce con zinc y los bronce con plomo.

El zinc, más barato que el estaño, disminuye el precio de costo de los bronce. En el metal líquido, el zinc actúa como desoxidante, facilita el desgaseado del baño y mejora la colabilidad. En la aleación solidificada, el zinc disminuye la proporción del compuesto δ y aumenta la maleabilidad del bronce, disminuyendo a la vez sus cualidades de fricción.

El plomo es insoluble en los bronce y se aísla en forma de glóbulos, cuya finura y homogeneidad de reparto son factores importantes en la calidad de estas aleaciones. Contenidos de plomo inferiores al 7% tienen como efecto principal mejoras de la maquinabilidad y estanqueidad de las piezas coladas. Contenidos de 8 a 30% de plomo permiten resolver la mayor parte de los problemas de fricción en un amplio campo de cargas y velocidades.

Entre los principales bronce complejos, se pueden citar: CuSn4Zn4 para forja, CuSn10Zn2 , CuSn10Pb5 , CuSn8Pb15 y CuSn5Pb20 para moldeo (para mayor información de las aleaciones de bronce ver apéndice B).

1.1.3) FORMAS COMERCIALES

Los bronce forjados se suministran en forma de alambres, bandas y barras. Además, el CuSn5, el CuSn8 y el CuSn8 se suministran a veces en forma de tubos.

Los bronce para moldeo se venden a las fundiciones en forma de lingotes, aunque éstas preparan también las aleaciones a partir de sus constituyentes. Las piezas moldeadas se obtienen por procedimientos diversos: colada en arena, a modelo perdido, en coquilla. Además, ciertos semielaborados se obtienen por colada continua o semicontinua.

1.1.4) PROPIEDADES FISICAS

Las principales propiedades físicas y mecánicas de los bronce se indican en las ref. 1 y 22 (para ver las principales características del bronce en estudio ver apéndice A).

Los bronce con hasta 5% de estaño son rosados; con contenidos más alto toman un tono dorado, cada vez más oscuro hasta el 15% de estaño, y empalidecen con contenidos más altos.

A temperatura ambiente las características mecánicas de los bronce monofásicos aumentan con el contenido de estaño. Estos bronce pueden adquirir por forja (laminación, trefilado, estirado en frío) características relativamente elevadas.

En el caso de los bronce bifásicos -los más frecuentes en fundición- las características dependen principalmente del

contenido del compuesto δ ; en general la carga de rotura y el alargamiento disminuyen, mientras que el límite elástico y la dureza aumenta sensiblemente. El contenido de compuesto δ no depende solamente del contenido de estaño, sino también de los tratamientos térmicos sufridos. En particular, el temple tiene como efecto el aumento del porcentaje de compuesto δ .

Las características mecánicas son pues susceptibles de variaciones bastante grandes.

1.1.5) PROPIEDADES QUIMICAS

Los bronce de estaño son las aleaciones de cobre más resistentes a la corrosión. Su resistencia a los distintos agentes químicos se indica en la referencia núm. 6.

Como todas las aleaciones de cobre, los bronce son sensibles a la corrosión por los ácidos oxidantes, por las soluciones amoniacales, por el azufre y ciertos compuestos sulfurados, por los cianuros y por las bases fuertes. Por el contrario, su resistencia es excelente frente a los distintos tipos de agua, incluso la de mar, así como frente a muchos agentes químicos. Con el aire húmedo los bronce se recubren de una patina verde.

Los problemas relacionados con la corrosión bajo tensión se presentan para contenidos de estaño mayores del 5%.

Esta excelente resistencia a la corrosión es una de las razones por las que los bronce son elegidos para gran número de aplicaciones.

1.1.6) CONFORMADO

Los bronce binarios tienen muy buena maquinabilidad en frío; sin embargo, el esfuerzo necesario para deformar el metal aumenta notablemente cuando el contenido de estaño sobrepasa el 8%. La maleabilidad en caliente es pequeña para contenidos de estaño inferiores de 5%; la temperatura de trabajo en caliente disminuye al aumentar el contenido de estaño, siendo de 750-875 °C para el CuSn2 y de 650-750 °C. para el CuSn5. Para contenidos de estaño superiores al 5% la maleabilidad en caliente es casi nula.

Los bronce con plomo son poco maleables, tanto en frío como en caliente.

1.1.7) APLICACIONES

Bronces Forjados: Los bronce binarios se utilizan en forma de bandas, alambres, perfiles, a veces tubos, para fabricación de alambres para telas metálicas, tubos flexibles, tubos ondulados, fuelles, piezas embutidas, tubos para cambiadores de calor, tornillos y remaches formados en frío, muelles planos o espirales, membranas, tubos Buordon, cepillos, etc.

Bronces Moldeados: Vista su excelente aptitud para el moldeo y su buena resistencia a la corrosión, estos bronce se utilizan para la fabricación de accesorios para líquidos, vapores y gases, hasta 225°C aproximadamente. Igualmente piezas diversas para fricción, cuerpos y rotores de bombas para servicio con aguas agresivas o de mar, asientos de

compuertas, cilindros de calandrias, abrigos para árboles de hélices de barcos, cadenas, elementos de fijación y de conexión, anillos de contacto en electrónica, etc. Las aleaciones más ricas en estaño son apropiadas igualmente para las piezas de fricción con grandes cargas.

Bronces con Zinc: Los bronce con zinc tienen más o menos las mismas aplicaciones que los bronce binarios, salvo que su maleabilidad en caliente es mejor y sus características de fricción son algo peores.

Los bronce con zinc son especialmente indicados para las aplicaciones navales así como para la fabricación de accesorios en contacto con vapores o productos químicos.

Bronce con Plomo: Estas aleaciones son, ante todo, excelentes metales antifricción, bien en forma de bujes o de cojinetes macizos, o también en combinación con una capa soporte de acero. Algunos de estos cojinetes no se obtienen por moldeo sino por procedimientos pulvimetalúrgicos.

Una aplicación muy distinta es la de los bronce con alto contenido de plomo (15 a 20%) que, por este motivo, resisten muy bien a la corrosión en las instalaciones que producen o utilizan ácido sulfúrico.

Otros usos comunes de los bronce son:

Bronce Acufado: Contiene de 96 a 92% de cobre y es usado en la manufactura de monedas y medallas.

Bronce para Armas y Herramientas: Contienen de 92 a 88% de cobre. Se agrega hasta un 2% de zinc para aumentar la

fluidez del metal durante el colado.

Bronce para Cojineles: Contienen de 81 a 87% de cobre y hasta 2% de plomo.

Bronce para Campanas: Contienen de 75 a 80% de cobre. Estos metales deben ser trabajados en caliente a una temperatura por encima del rojo opaco o templándolo y subsecuentemente trabajarlo en frío. En ambos casos se termina trabajando en la solución sólida de la fase β . Estos broncees deben su sonoridad a la presencia de un gran porcentaje de compuesto δ .

1.2) CORROSION

La corrosión es un fenómeno que causa considerables pérdidas económicas y en ocasiones hasta humanas. Desde el punto de vista económico representa un costo promedio del 3% del Producto Nacional Bruto (P.N.B.) en los países desarrollados de occidente.²

Para obtener un metal puro es necesario partir de sus compuestos más estables, esto es, de minerales que se encuentran en forma de sulfuros, óxidos, etc.. Para tal fin se necesita proporcionar al sistema una gran cantidad de energía (de 55 a 70*10⁶ Julios/Kg de acero); por lo tanto, los metales mediante la corrosión tratan de volver a su estado más estable.

Clasificación de los Procesos de Corrosión:

Clasificación según el medio:

Corrosión química: Bajo esta denominación se analizan todos aquellos casos en que el metal reacciona con un medio no iónico, (por ejemplo: oxidación en aire a elevadas temperaturas).

Corrosión electroquímica: Se considera desde el punto de vista de la participación de iones metálicos; todos los procesos de corrosión son electroquímicos. Sin embargo, es usual designar corrosión electroquímica a la que implica la existencia de un cátodo, un ánodo, un electrolito y un transporte de corriente a través del electrolito. A este grupo pertenecen la corrosión en agua, la corrosión atmosférica, la corrosión en los suelos, etc.

Clasificación según la forma: Cuando se trata de estudiar los mecanismos de ataque, es útil la clasificación según el medio, pero si se requieren evaluar los daños producidos por la corrosión, resulta más conveniente la clasificación según la forma.³

Corrosión uniforme: Este tipo de corrosión se caracteriza por la pérdida uniforme del metal de la superficie expuesta. Cuando el ataque se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica y su penetración media es igual en todos los puntos. En este caso de corrosión, es fácil calcular la vida útil de los materiales expuestos.

La corrosión se subdivide en:

a) Corrosión general: Es debida a la solubilidad de los productos de corrosión a una velocidad determinada por el potencial de electrodo del metal en el medio en particular y a la cinética de la reacción.

Cuando se presenta la formación de una barrera aislante pasivadora, disminuye el ataque posterior. La velocidad de corrosión disminuye y el metal adquiere cierta inmunidad al ataque en el medio corrosivo.

b) Corrosión galvánica: La corrosión galvánica ocurre cuando un metal o aleación es acoplado a otro, o a un conductor no metálico en el mismo electrolito. El grado de la aceleración de la corrosión es afectado por los siguientes factores:

i) La diferencia de potencial entre los metales o aleaciones acoplados.

ii) La naturaleza del medio.

iii) El comportamiento de la polarización del metal.

iv) La relación geométrica de los componentes metálicos o aleaciones.

Corrosión localizada: Se define como el ataque limitado en un área específica. El ataque localizado aparece siempre como resultado de una heterogeneidad del material.

Tipos de corrosión localizada:

a) Por picado: Puede ocurrir en un área expuesta de un metal o aleación donde la superficie no es homogénea, debido a que se forman celdas localizadas originadas por diferencias

metalúrgicas. Para que ocurra el picado, se necesita que el medio corrosivo contenga ciertos iones que lo causen o favorezcan. El anión que aparece con más frecuencia como el causante de picado es el cloruro. En general, se ha observado que los iones que provocan el picado son aniones de ácidos fuertes.

b) Corrosión por hendiduras: Esta forma de ataque acontece en electrolitos, en donde la renovación del medio corrosivo solo puede ocurrir por difusión. Un ejemplo, es en las estructuras expuestas a la atmósfera, en las cuales las superficies dentro de las uniones quedan sujetas a largos periodos de humedad, provocando la formación de celdas de aireación diferencial que producen corrosión localizada.

Agrietamiento por el medio: En condiciones particulares, un metal o aleación sometido a la acción de tensiones y al acción corrosiva pueden presentar el fenómeno llamado agrietamiento por el medio. En este caso especial aparecen grietas en el metal o aleación, las cuales con el tiempo se propagan hacia el interior.

Formas de agrietamiento por el medio:

a) Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo: Es un tipo de falla frágil en un metal dúctil, como resultado de la acción combinada de un esfuerzo de tensión y la interacción de un medio corrosivo específico.

b) Fragilización por hidrógeno. El término de fragilización por hidrógeno, se confunde frecuentemente con la corrosión

bajo esfuerzo, debido a que el hidrógeno genera tensiones elevadas. Para distinguir la fragilización por hidrógeno de la corrosión bajo esfuerzo, es conveniente juzgar los siguientes conceptos:

(i) La fractura debida al hidrógeno introducido en el metal sin corrosión de éste, por ejemplo, en la protección catódica, no es corrosión bajo tensión.

(ii) La fractura debida al hidrógeno producida por una alta velocidad de corrosión uniforme como en el decapado tampoco es corrosión bajo tensión, porque no se necesita tener un esfuerzo mientras el hidrógeno se produce y la fractura se presenta posteriormente cuando la tensión es aplicada después de la reacción corrosiva con liberación de hidrógeno.

(iii) Cuando el hidrógeno se produce por corrosión local en una fractura o picadura sobre un metal sometido a esfuerzo de tensión y resulta una propagación en la fractura, entonces pertenece al tipo de corrosión bajo esfuerzo.

c) Agrietamiento por un metal líquido: Es el resultado de la acción combinada de un esfuerzo de tensión y de un metal líquido en contacto con la superficie del metal o la aleación.

d) Corrosión por fatiga: Resulta de la acción combinada de un esfuerzo cíclico de tensión y compresión y un medio corrosivo.

Esta forma de corrosión carece de especificidad del medio corrosivo que es asociado con los otros tipos de agrietamiento por el medio.

Corrosión intergranular: Consiste en el ataque diferencial en el límite de grano de un metal o aleación. Este ataque diferencial o preferente a lo largo de los límites de grano se debe a la formación de regiones anódicas y catódicas, que se forman por la segregación de elementos específicos o por la formación de un compuesto en el límite. La forma más susceptible de ataque intergranular ocurre en los aceros inoxidable y en aleaciones base níquel ricas en cromo. En la mayoría de estas aleaciones, la formación de precipitados de carburos en los límites de grano, es la causa más común de susceptibilidad de ataque intergranular.

Desaleación: Es el proceso corrosivo, en el cual uno o más de los componentes de una aleación es corroido preferencialmente provocando la formación de una estructura residual alterada. Generalmente, la desaleación se detecta por el cambio de color. Los bronce cambian de amarillo a rojo; los hierros fundidos de gris plateado a gris oscuro.

1.2.1) TERMODINAMICA DE LAS REACCIONES DE CORROSION

La termodinámica propociona el estudio de los cambios energéticos producidos por las reacciones de interés, para que posteriormente la cinética suministre la información de la rapidez a la cual se llevan a efecto dichos cambios.

En la literatura referente al tema, se encuentra reportada

información acerca de la termodinámica de sistemas ya estudiados, entre la que figura la siguiente:

i) Serie electromotriz de los potenciales: Una celda de corrosión debe contener los cuatro elementos que a continuación se mencionan:

- 1) Debe existir un ánodo y un cátodo.
- 2) Debe existir una diferencia de potencial entre ánodo y cátodo.
- 3) Debe existir una unión eléctrica entre ánodo y cátodo.
- 4) El ánodo y el cátodo deben estar inmersos en el mismo electrolito.

Ahora bien, para determinar cuando un metal tiende a corroerse con mayor facilidad que otro en un medio dado, se dispone de Series Galvánicas.⁴

Al sumergir un metal en un electrolito se origina un campo eléctrico, el cual provoca una serie de reacciones en la interfase metal-electrolito; este campo eléctrico no puede medirse, pero sí su potencial.

Un voltímetro mide la diferencia de potencial entre un sistema de interfases, esto es, entre un metal (1) electrolito y un metal (2) electrolito, conectados en una serie de corrosión. Por esta razón es necesario utilizar electrodos de referencia y poder medir el potencial de electrodo, ya que el potencial de éstos no cambia a determinados intervalos de temperatura.

Por convención el potencial de la reacción electroquímica



tiene un valor de cero volts cuando la fugacidad del hidrógeno y la actividad de los protones son unitarias. Esto es lo que constituye el llamado electrodo de hidrógeno (EEH).

Existen electrodos de referencia utilizados en la práctica, de los cuales se presentan 3 ejemplos en la Tabla 1.⁵

TABLA 1		
SISTEMA	ELECTROLITO	POTENCIAL vs EEH (mV)
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /Cl ⁻ (Calomel)	KCl sat	242
Ag/AgCl/Cl ⁻ (Plata-Cloruro de Plata)	KCl 3M	207
Cu/CuSO ₄ /Cu ²⁺ (Cobre-Sulfato de Cobre)	CuSO ₄ sat	298

A la lista de equilibrios y sus potenciales estándar de electrodo, es decir, a 25°C y una atmósfera de presión obtenidos al medirse con respecto al EEH se le llama usualmente serie electromotriz de la cual, la Tabla 2⁶ presenta una versión breve.

TABLA 2

Reacción de Equilibrio	Eh (Volts)
$\text{Au}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Au}^0$	+1.70
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pt}^0$	+1.20
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}^0$	+0.80
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^0$	+0.34
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2^0$	0.00
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^0$	-0.44
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}^0$	-0.76
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ti}^0$	-1.63
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Al}^0$	-1.66
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mg}^0$	-2.38
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}^0$	-3.05

Los metales cuyos potenciales son más negativos tienen mayor facilidad de corroerse y se denominan activos, mientras que para los metales con un potencial más positivo este fenómeno resulta difícil y se les llama nobles. Por esta razón los ánodos de sacrificio están constituidos de Zn, Al y Mg, ya sea como metales puros o bien como aleaciones.

(i) Diagramas de Pourbaix.

Aunque con ciertas limitaciones, los diagramas de Pourbaix son una herramienta útil para conocer los equilibrios que se generan en un medio dado entre metales y sus compuestos estables en solución acuosa, en función del pH y del potencial.⁷

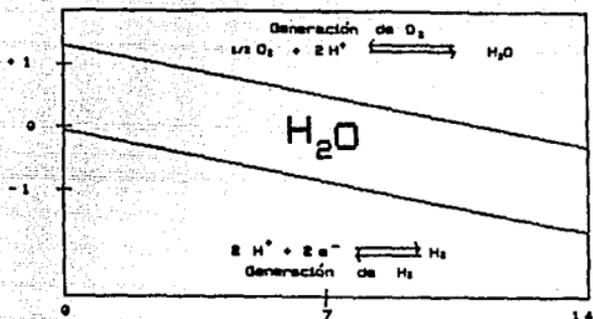


Fig.2. Diagrama de Pourbaix para el agua

En la figura 2 se presenta el diagrama de Pourbaix para el agua, marcando las zonas de estabilidad tanto para el oxígeno como para el hidrógeno.

Si la capa de óxido formada en el metal es adherente, coherente y no porosa, se puede considerar como pasivante.

Los diagramas de Pourbaix están hechos para metales puros, a una temperatura de 25°C y una presión de una atmósfera.

1.2.2) CINÉTICA DE CORROSION

La inmensa mayoría de los fenómenos de corrosión que afectan a los materiales metálicos, son de naturaleza electroquímica, es decir, su desarrollo implica la transferencia de cargas eléctricas. Esto abre enormes

posibilidades de estudio y control de los procesos de corrosión a través de las medidas de variables eléctricas.

La cinética es una herramienta necesaria para evaluar si un material es adecuado para un uso determinado. Con el conocimiento de los parámetros cinéticos puede ser estudiada la velocidad de reacción anódica y catódica en forma global. En la superficie del ánodo de una celda electroquímica, los átomos metálicos se oxidan a iones, lo que constituye un serio desgaste en el material y provoca alteraciones en sus propiedades.

La reacción se puede presentar como:



donde z es el número de electrones intercambiados en la reacción. La electroneutralidad de la materia exige que en el cátodo se reduzca alguna sustancia del medio en contacto con el metal. Ambas etapas parciales o semirreacciones anódica y catódica complementan el proceso global de corrosión. Tales semirreacciones pueden expresarse en forma general de la manera siguiente:



las intensidades anódica y catódica, i_a , i_c , son proporcionales a la velocidad del proceso, que sigue la expresión de Arrhenius:

$$v_1 = k_1 a_0 \quad (1a)$$

$$v_2 = k_2 a_r \quad (1b)$$

en donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad en ausencia

de potencial, a_o y a_r son las actividades de las especies oxidada y reducida.

Las constantes de velocidad tienen las siguientes expresiones:

$$k_1 = \frac{KT}{h} \exp \left[\frac{\Delta G_1}{RT} \right] \quad (2a)$$

$$k_2 = \frac{KT}{h} \exp \left[\frac{\Delta G_2}{RT} \right] \quad (2b)$$

donde ΔG_1 y ΔG_2 son las energías libres estándar de activación de las reacciones directa e inversa respectivamente, K es la constante de Boltzman, h la constante de Plank, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta.

Cuando toman parte en la reacción especies cargadas, como es el caso de los procesos de corrosión, la barrera de energía que deben vencer es afectada por el campo eléctrico y puede demostrarse^o que debido a este efecto, las densidades de corriente parciales para las dos direcciones de la reacción se adaptan a las expresiones:

$$i_c = i_o \exp \left[- \frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] \quad (3a)$$

$$i_a = i_o \exp \left[\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right] \quad (3b)$$

Por convención, es común expresar la corriente neta de la siguiente forma^o:

$$i_T = i_c - i_a \quad (4)$$

así, sustituyendo las ecuaciones anteriores en la expresión (4) se obtiene la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_0 \left[\exp\left[-\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right] - \exp\left[\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT}\right] \right] \quad (5)$$

siendo F la constante de Faraday, α y $(1 - \alpha)$ son coeficientes relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa que rodea al electrodo, η el sobrepotencial aplicado ($E - E_{\text{corr}}$) e i_0 la densidad de corriente de intercambio.

Si el proceso de transferencia de carga no es muy rápido, será el paso controlante en la reacción, por lo que la concentración de las especies reaccionantes será la misma en el electrodo expuesto que en el seno de la solución. Esto significa que la ecuación de Butler-Volmer correlacionará la velocidad de un proceso electroquímico con una desviación del potencial de equilibrio.

i) Aproximación de bajo campo:

Cuando se aplica un sobrepotencial de ± 10 mV se obtienen las siguientes expresiones:

$$i = -i_0 \frac{z F \eta}{RT} \quad (6)$$

$$\eta = -\frac{RT i}{z F i_0} \quad (7)$$

Las ecuaciones anteriormente expuestas indican que el sobrepotencial aplicado es directamente proporcional a la

densidad de de corriente. Con estas relaciones se puede calcular la velocidad de corrosión, bajo una técnica denominada resistencia de polarización.

(1) Si se aplica un sobrepotencial de al menos 120mV^{10} ya sea en dirección anódica o catódica, se obtienen las expresiones que a continuación se presentan:

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha zF} \log i_0 \quad (8)$$

$$b = \frac{2.3RT}{\alpha zF} \quad (9)$$

$$\eta = a - b \log i \quad (10)$$

la ecuación 10 relaciona el sobrepotencial a la densidad de corriente catódica y es conocida como ecuación de Tafel. Esta ecuación permite apreciar que a valores altos de sobrepotencial, éste es proporcional al logaritmo de la densidad de corriente.

En el comportamiento anódico se tiene:

$$a' = - \frac{2.3RT}{(1 - \alpha)zF} \log i_0 \quad (11)$$

$$b' = \frac{2.3RT}{(1 - \alpha)zF} \quad (12)$$

$$\eta = a' - b' \log |i| \quad (13)$$

la ecuación 12 es la de Tafel para el comportamiento anódico.

(ii) Sobrepotencial por concentración:

Si la reacción catódica es la reducción de oxígeno



las moléculas de oxígeno tienen que ser transportadas del seno de la solución a la interfase electrodo-electrolito. En el seno de la solución, la concentración será constante debido al movimiento convectivo. No importando que tan forzada sea la convección, siempre existirá una capa frontera delgada en el electrodo en el cual las condiciones de flujo son tales que el transporte de O_2 , el cual es consumido en el electrodo, está determinado principalmente por difusión. El perfil de concentración que se espera está dado en la figura 3. La velocidad de reacción es:

$$i_L = 4FD_{\text{O}_2} \frac{C^0}{\delta} \quad (14)$$

El cambio de un control por transferencia de carga a un control por difusión se muestra esquemáticamente en la figura 4, y en la gráfica de sobrepotencial contra densidad de corriente en la fig. 5.

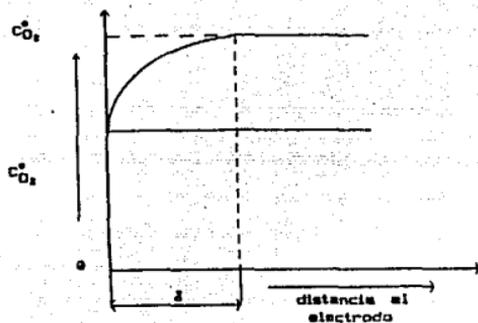


Fig. 3. Perfil de concentración

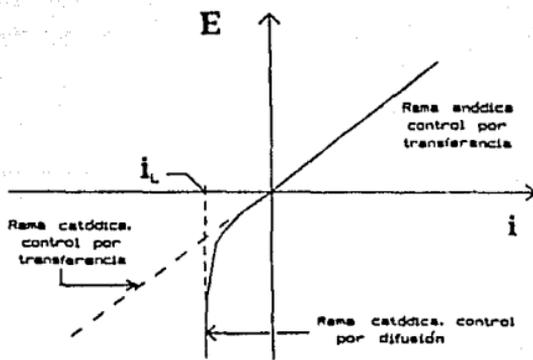


Fig. 4

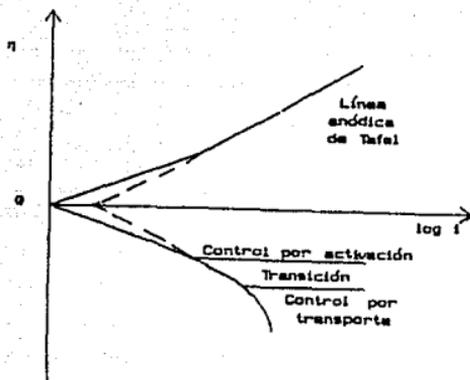


Fig. 5.

(v) Pasivación y pasividad.

Las desviaciones a la conducta de Tafel para las reacciones anódicas son comúnmente causadas por la remoción del producto anódico, o por el hecho de que al ir aumentando el sobrepotencial, alguna otra reacción alternativa puede llevarse a efecto fácilmente, tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético.

En el primer caso, un aumento de la velocidad de formación de M^{n+} , un enriquecimiento en su valor interfacial, la posibilidad de que el producto de solubilidad sea excedido y la probabilidad de que haya una precipitación con un

subsecuente cubrimiento de la superficie, dando como resultado final una disminución en la velocidad de la reacción anódica. Alternativamente, en el segundo caso la nueva reacción puede consistir en la generación de un producto sólido de corrosión formado directamente del metal, dando como consecuencia una disminución en la velocidad de reacción anódica. El diagrama de potencial contra logaritmo de la densidad de corriente en la fig. 6 muestra la conducta que se espera de la cinética de electrodo. A la caída de corriente al aumentar el sobrepotencial, se le conoce como inicio de la pasividad, E_p , mientras que a la parte superior de la nariz de la curva se le denomina como la transición activo-pasivo.

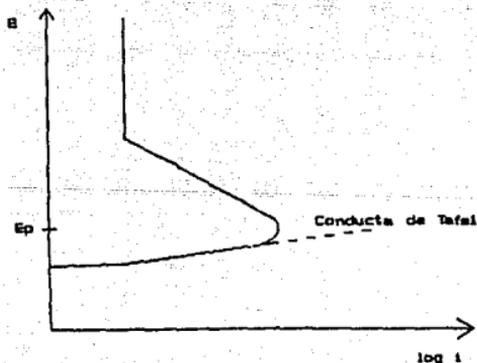


Fig. 6. Desviación de la conducta de Tafel (anódica)

Cambios posteriores en el sobrepotencial arriba de E_p causan cambios pequeños en la velocidad de reacción bajo condiciones de estados estacionario. Arriba de E_p el metal ha sufrido pasivación.

En principio, el diagrama de Evans está relacionado con el diagrama de Pourbaix, es decir, la transición activo-pasivo ocurre a un potencial dado por los cálculos termodinámicos cuando hay también una transición de la estabilidad del ión soluble a la estabilidad del compuesto insoluble (pasividad) tal y como se muestra en la fig. 7. En la práctica no existe una concordancia entre los valores termodinámicos y los cinéticos encontrados experimentalmente y puede haber varias razones para ello, por ejemplo, que la reacción se vuelva termodinámicamente posible para potenciales más bajos que aquellos en los cuales sea posible cinéticamente. Sin embargo la transición casi siempre se realiza si el potencial se eleva lo suficiente.

Por otra parte la fig. 8 presenta una curva de polarización cuando un electrodo es fácilmente polarizable y cuando es ligeramente polarizable.

La fig. 9 presenta un diagrama de Evans, en donde la velocidad de corrosión está controlada por una densidad de corriente límite.

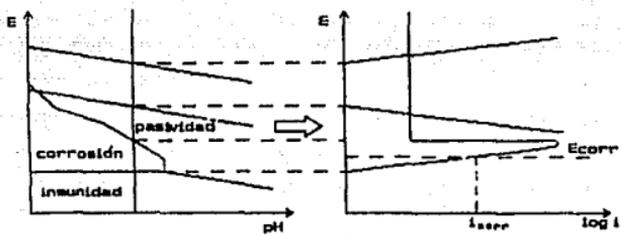


Fig. 7. Relación entre el diagrama E-pH y el diagrama E-log i

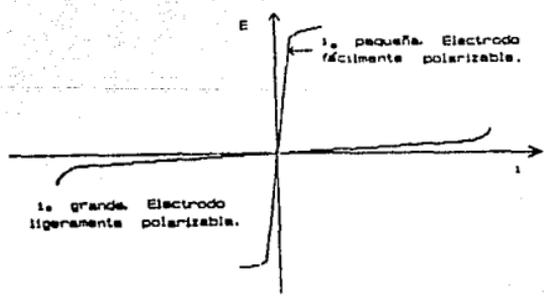


Fig. 8.

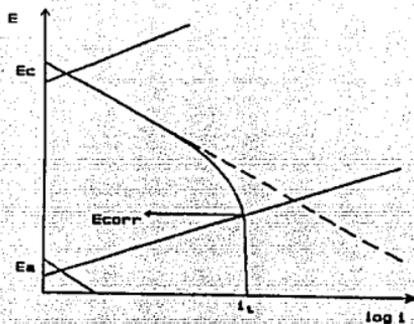


Fig. 9. Control por difusión.

1.3) CORROSION DEL COBRE

El cobre y sus aleaciones tienen muchas aplicaciones debido a su excelente resistencia a la corrosión, la cual se combina con sus otras propiedades. El cobre tiene baja velocidad de corrosión en aire no contaminado, agua, y ácidos no oxidantes deaereados. Las aleaciones de cobre han sido fabricadas durante miles de años, y el cobre bajo atmósferas rurales tiene velocidades de corrosión menores a 0.4mm en 200 años. Las aleaciones de cobre resisten muchas soluciones salinas, soluciones alcalinas y compuestos químicos orgánicos. Por otra parte, el cobre es susceptible a un ataque muy rápido en ácidos oxidantes, sales de

metales-pesados oxidados, sulfuros, amonio (NH₃), y algunos compuestos del azufre y amonio. La resistencia a las soluciones ácidas depende de la severidad del oxidante en la solución. La reacción del cobre con los compuestos del azufre es la formación de sulfuros de cobre (CuS y Cu₂S), lo que imposibilita el uso de las aleaciones de cobre que los contengan.

En ambientes húmedos a temperatura ambiente, el producto de corrosión predominante, responsable de la protección es el óxido cuproso (Cu₂O). Esta capa de Cu₂O es adherente y sigue una cinética de crecimiento parabólica. El óxido cuproso es de tipo semiconductor formandose mediante los procesos electroquímicos:



y



Donde la reacción neta es:



Por las reacciones de corrosión en el proceso, los iones cobre y los electrones tienen que migrar a través de la capa de Cu₂O. Como consecuencia reducen la conductividad eléctrica de la capa por un incremento de cationes divalentes o trivalentes que mejoran la resistencia a la corrosión. En la práctica se agregan aleantes de aluminio, zinc, estaño, hierro, y níquel para incrementar la capa, y estos reducen la velocidad de corrosión significativamente.

1.3.1) POTENCIALES DE ELECTRODO DEL COBRE

Los potenciales estándar para los equilibrios:



son +0.34V, +0.52V y 0.17V respectivamente, basados en los valores del libro de W. M. Latimer¹¹. Para el equilibrio:



$$K = a_{\text{Cu}^{2+}} / (a_{\text{Cu}^{+}})^2$$

K tiene valores de 1×10^6 a 298°K, y en una solución de iones cobre en equilibrio con cobre metálico, los iones cupricos predominan (excepto en soluciones muy diluidas) sobre los iones cuprosos. Los iones cupricos están normalmente estables y llegan a la inestabilidad únicamente cuando la concentración de los iones cuprosos es muy baja. Una concentración muy baja de los iones cuprosos puede ser producida, por la presencia de su propio anión, por la formación de cualquiera de sus sales cuprosas insolubles o a un complejo de ión cuproso muy estable. Las sales cuprosas pueden existir en contacto con agua únicamente si no son muy solubles (e.g. cloruro cuproso) o están combinadas en un complejo, e.g. $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{+}$. El sulfato cuproso preparado en condiciones no-acuosas, al estar en agua reacciona dando cobre y sulfato cuprico.

El equilibrio entre el cobre y los iones cuprosos y cupricos es perturbado por la presencia de oxígeno en la solución, lo

que provoca que la reacción se facilite, ya que el oxígeno actúa como un aceptor de electrones.

1.3.2) COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL COBRE

El comportamiento del potencial de electrodo del cobre en varias soluciones ha sido estudiado y discutido en detalle por Gatty y Spooner.¹⁴ De acuerdo a estos trabajos una gran parte de la superficie del cobre en soluciones aeradas es normalmente cubierta con una capa de óxido cuproso y el potencial de electrodo es usualmente cercano al potencial de la capa formada. La capa de metal simula un electrodo reversible de oxígeno cuando existe oxígeno concentrado, el sobrevoltaje está determinado por la densidad de corriente. Los principales factores que afectan el potencial de electrodo, son la naturaleza de las soluciones, la influencia que tienen sobre la capa de óxido, y la manera en que proveen de oxígeno a la superficie del metal.

En soluciones que contienen cloruro hay una tendencia a estabilizar el potencial de electrodo del $\text{Cu}/\text{CuCl}/\text{Cl}^-$, lo que indica que la actividad de los iones cloruro es un importante factor para determinar el comportamiento electroquímico. Conociendo los productos de solubilidad del cloruro cuproso y el óxido cuproso es posible predecir bajo que condiciones los iones cloruro o hidróxidos determinan el potencial. De acuerdo a Gatty y Spooner, el cloruro determina el potencial si $a_{\text{OH}^-} < 10^{-8.1} a_{\text{Cl}^-}$ y los hidróxidos

si $a_{OH^-} \rightarrow 10^{-6.1} a_{Cl^-}$. Esto no pasa en soluciones concentradas, sin embargo, puesto que el ión complejo $[CuCl_2]^-$ puede actuar como un simple ión, se puede presentar lo anterior. Un factor adicional que se debe de considerar es la formación de compuestos básicos insolubles. En soluciones que no contienen cloruros (e.g. sulfatos o nitratos), las velocidades de corrosión son usualmente bajas y el potencial de corrosión es más estable sobre un amplio rango de condiciones. En este caso Gally y Spooner consideran que la velocidad de corrosión es probablemente determinada por la velocidad a la cual los iones del metal escapan a través de los poros de la capa de óxido protectora y esto es sostenido por los resultados de los experimentos de polarización anódica y catódica del cobre.

Los diagramas de equilibrio potencial-pH para los sistemas Cu-H₂O y Sn-H₂O realizados por Pourbaix son mostrados en las figs. 10, 11, 12 y 13. Estos diagramas son considerados como una gran ayuda para la discusión de muchos problemas relacionados con la química, electroquímica, electrodeposición y corrosión del cobre y sus aleaciones. Es reconocido, el hecho de que el aprovechamiento de las predicciones de la termodinámica tiene sus limitaciones, ya que sólo nos indica la posibilidad de que una reacción se de en ciertas circunstancias, pero no nos dará información acerca de la velocidad a la cual se lleva a cabo el proceso. Un método para representar el comportamiento del cobre en

soluciones diluidas mediante diagramas corrosión-corriente/pH ha sido dado por Rubinic y Markovic.⁴¹ Un estudio del comportamiento del cobre cuando ha sido polarizado anódicamente fue hecho por Hickling y Taylor,⁴² usando un método oscilográfico que medía la variación del potencial con respecto a la cantidad de corriente pasada. En soluciones alcalinas los principales estados de polarización fueron. a) la carga de la doble capa, y b) la formación de una capa de óxido cuproso que posteriormente se óxido a óxido cuprico. En NaOH 0.1N la capa tenía alrededor de cuatro moléculas cuando empezó el desprendimiento de oxígeno. En soluciones buffer de pH bajo, la formación de sales insolubles precede o acompaña la formación de la capa de óxido y en soluciones ácidas dan sales solubles que no desarrollan pasividad, el proceso anódico se da meramente con la disolución del cobre.

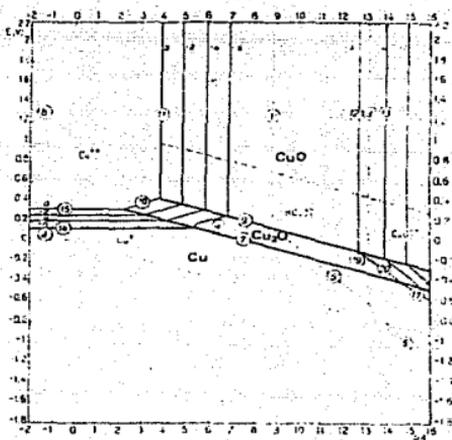


Fig. 10. Diagrama de equil. E-pH para el sistema Cu-H₂O a 25°C (considerando como cuerpos sólidos Cu, Cu₂O y CuO)

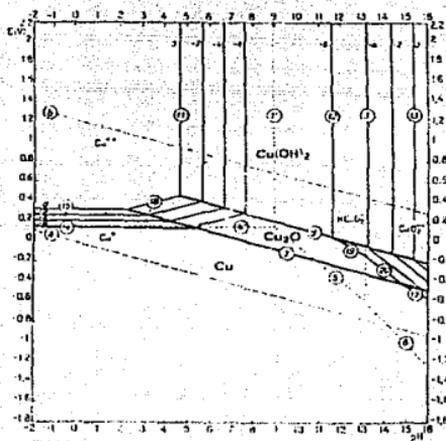


Fig. 11. Diagrama de equilibrio E-pH para el sistema Cu-H₂O a 25°C (considerando como cuerpos sólidos Cu, Cu₂O y Cu(OH)₂)

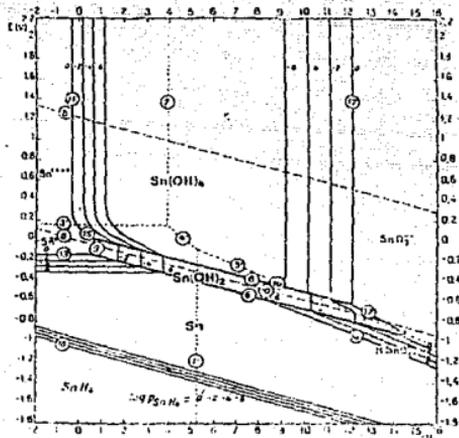


Fig. 12. Diagrama de equilibrio E-pH para el sistema Sn-H₂O a 25°C (considerando los hidroxidos Sn(OH)₂ y Sn(OH)₄)

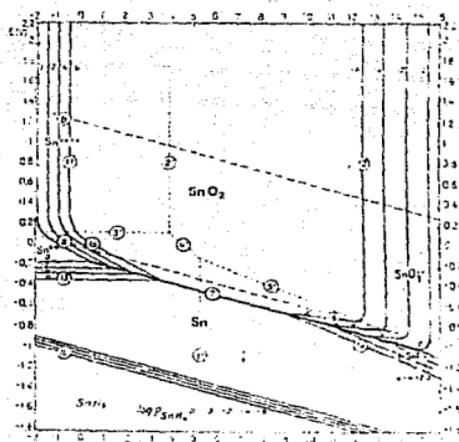


Fig. 13. Diagrama de equilibrio E-pH para el sistema Sn-H₂O a 25°C (considerando los óxidos anhidros SnO y SnO₂)

1.4) CORROSION ATMOSFERICA DEL COBRE

La naturaleza de los productos de corrosión formados en cobre expuesto en la atmósfera fue estudiada exhaustivamente por Vernon y Whitby.¹¹ En los primeros periodos de exposición los depósitos contenían sulfuros, óxidos y hollín. Por la acción del ácido sulfúrico y por la oxidación del sulfuro, se formaba el sulfato de cobre, que al hidrolizarse forma un sulfato de cobre básico coherente y adherente. Inicialmente era $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, pero gradualmente incrementa su basicidad hasta que después de unos 70 años viene a ser $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ y es idéntico al mineral brocantita. En algunos casos también se presentan pequeñas cantidades de carbonatos básicos $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (malaquita), y cerca de la costa de los mares se produce cloruro básico $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (atacamita). La presencia de los contaminantes atmosféricos es un factor esencial en el desarrollo de la pátina verde. En pruebas de laboratorio Vernon¹¹ demostró que la humedad relativa y la presencia de SO_2 tienen un profundo efecto en la velocidad de corrosión del cobre, como en muchos otros metales. Cuando la humedad relativa era menor a 63%, había poco ataque aún con la presencia de mucho SO_2 , pero cuando la humedad relativa se elevaba a 75%, la corrosión llegaba a ser muy severa y se incrementaba con el SO_2 presente. Por muestras expuestas a la atmósfera en diferentes periodos del año, Vernon¹¹ encontró que la velocidad de ataque en el cobre estaba determinada por las condiciones

prevalcientes en el primer periodo de exposición. En muestras expuestas en invierno había una relación lineal entre el incremento de peso y el tiempo de exposición, indicando que la capa de productos de corrosión formados en estas condiciones no era protectora. Para muestras expuestas en verano, el cuadrado del incremento en peso era proporcional al tiempo de exposición, indicando que la capa formada en verano cuando la contaminación atmosférica era relativamente baja era protectora. Una relación parabólica existía cuando la capa de productos de corrosión obstruía el paso de los agentes corrosivos al metal, dando que la velocidad de corrosión era inversamente proporcional al espesor de la capa. Las características protectoras de la capa persistían a través de varios periodos aún cuando la contaminación fuera relativamente alta. El cobre se empañaba rápidamente cuando era expuesto a atmósferas que contenían sulfuro de hidrógeno sin que la reacción dependiera de la presencia de humedad.

Hudson¹¹ realizó pruebas de corrosión atmosférica del cobre y varias de sus aleaciones en varios sitios de Gran Bretaña. Se evaluó el daño causado por la corrosión mediante varios métodos: ganancia de peso, pérdida de peso después del lavado, pérdida de la conductividad eléctrica, y disminución de su resistencia a la tensión. Hudson estableció que la resistencia a la corrosión se incrementaba y la velocidad de ataque tendía a disminuir con el tiempo de exposición.

Se establecieron pequeñas diferencias entre el comportamiento del cobre arsenical y el cobre de alta conductividad. La mayoría de las aleaciones tuvieron resultados similares, excepto los latones, los cuales se deterioraron más rápidamente debido a la dezincificación. Varias pruebas de exposición atmosférica han sido realizadas después del trabajo de Hudson. Los datos de pérdida de peso obtenidos en 5 de las más importantes investigaciones están recopilados en la tabla 3. En todos los casos, la pérdida de resistencia a la tensión, y los resultados de dos de las pruebas estuvieron en general en buen acuerdo. Sin embargo, para las aleaciones que tienen ataque selectivo (como la dezincificación de los latones), el cambio de las propiedades mecánicas provee de datos más dignos de confianza del deterioro que los de pérdida de peso. Algunos otros datos comunes a todas las pruebas fueron: a) Las velocidades de corrosión decrecieron con el tiempo, b) el menor ataque ocurría en sitios rurales y en mayor grado en atmósferas industriales y urbanas, c) la corrosión era uniforme, excepto en algunas otros casos.

Tracy, Thompson y Freeman expusieron muestras de 11 diferentes grados de cobre en forma de lámina, en atmósferas rurales, marinas e industriales de los E.U. por más de 20 años. Las diferencias en el comportamiento de los materiales fueron muy pequeñas. Resultados muy similares fueron obtenidos por Mattson y Holm, Scholes y Jacob en otros

lugares (Sweden y UK).

TABLA 3

Pruebas de Corrosión Atmosférica en Cu y Aleaciones de Cu					
	Tracy Thompson Freeman	Tracy Thompson	Thompson	Mattsson Holm	Scholes Jacob
No. de Tipos de Cobre	11	2	1	4,-	4,-
No. de Aleaciones Diferentes		9	17	-18	-17
No. de Sitios	4	7	4	3,3	2,2
Período de Exposición (años)	20	20	7	7,7	20,20
Veloc. de Corrosión Obtenida por Pérdida Peso ($mm/y \times 10^{-4}$)					
Rural	3.6-4.3	0.5-7.6	3.3-10	5-6,2-5	--,--
Marina Urbana	6.9-9.4	1.3-23 [*]	4.3-25	7-8,6-11	6-10,8-26
e Industrial	8.6-12	13-30 [*]	13-27	10-12,9-22	11-20,14-38

*La velocidad de ataque para latones de alta resistencia a la tensión fue de 45×10^{-4} a 115×10^{-4} mm/y.

Para el caso específico de los bronce. tenemos que, en atmósferas con presencia de sulfuros se forman productos de corrosión de color verde-oscuro y negro. En regiones secas predomina una capa rojiza-café. En atmósferas no muy usuales

como las de los túneles de ferrocarril los bronce responden bien.

Alambres hechos de la aleación Cu-2Sn fueron expuestos simultáneamente con alambres de acero galvanizado en un túnel de ferrocarril fuera de servicio, después de 40 meses de exposición, los alambres de acero galvanizado tuvieron que ser sustituidos en 6 ocasiones durante este periodo.

Un alambre de bronce de Cu-0.91Sn de 0.17cm de diámetro que fue expuesto durante 2 años en el techo de un edificio en South Kensington, Londres, tuvo una velocidad de corrosión de 0.000245ipy.¹²

Estudios de los productos de corrosión en bronce han demostrado que estos tienen una determinada periodicidad. Una sección transversal de la capa de corrosión en una aleación Cu-10Sn reveló distintas capas de cuprita roja y malaquita verde.¹² En bronce antiguos con una capa de más de 75 años se ha observado esto. La base para explicar este fenómeno fue primero atribuida a la fluctuación de estaciones, en particular cuando el metal era enterrado en el suelo, donde la velocidad de corrosión respondía a fluctuaciones en la temperatura, humedad, sales, etc. en el suelo. Sin embargo, esto fue descartado cuando se examinaron una serie de piezas de bronce que habían estado enterradas por cientos de años en lugares donde la humedad y la temperatura tenían una variación prácticamente nula. Varias muestras de laboratorio fueron corroidas bajo

condiciones de temperatura y humedad constantes. Los productos de corrosión mostrados, determinaron una estructura laminar, con capas alternadas de óxido rojo de cobre y malaquita. Los espesores de estas capas tenían aproximadamente de 0.03 a 0.08mm (7 a 20 milésimas).

Desde que se forman las nuevas capas de cuprita (producto primario) cerca de la superficie del metal, los productos de corrosión, cuprita y malaquita, se mueven o emigran a través de la superficie del metal.

Bajo las bases de estas pruebas, se estableció que la cuprita es el producto primario en la corrosión del cobre y que la malaquita es formada a partir de la cuprita. Esto último requiere de la presencia de CO_2 , y por supuesto de humedad. Se concluyó que la perioricidad observada en los productos de corrosión del cobre y los bronce es debida a la fluctuación del CO_2 en ambientes con aire húmedo o tierra húmeda.

Yuichi Ishikawa y Kenzo Mikada¹³ utilizaron la medida de resistencia a la polarización para determinar la velocidad de corrosión de aleaciones de cobre (latón Cu-40Zn y un bronce de fundición), en flujos de agua dulce (0.1, 1.5 y 3.0 m/s), los resultados fueron comparados con la pérdida de peso y profundidad de dezincificación de muestras expuestas durante 180 días. Se encontró una buena concordancia entre los datos de densidad de corrosión y los de pérdida de peso (ver tabla 4). Además, encontraron que la profundidad de

dezincificación puede ser predecida de los datos de densidad de corriente de corrosión, con la suposición de que el progreso de esta es debida a la disolución preferencial de la fase β del latón, y que todas las fases β actúan como ánodos al tiempo que todas las alfa actúan como cátodos. También observaron que los efectos de la velocidad de flujo en la velocidad de corrosión pueden ser bien descritos mediante el estudio de transferencia de masa.

TABLA 4

Parametros de Corrosión Determinados por Curvas de Polarización y Medidas de Resistencia a la Polarización, Pérdida de Peso, y Medidas de Dezincificación.

MATERIAL	LATONES			BRONCES		
FLUJOS (m/s)	0.1	1.5	3.0	0.1	1.5	3.0
b_a (mV) ⁽¹⁾	71	77	80	76	78	80
b_c (mV) ⁽¹⁾	930	1347	2100	233	142	129
E_c mV vs SCE ⁽²⁾	-149	-132	-111	29	3	-2
R_p $10^3 \Omega \text{cm}^2$ (3)	14.0	3.96	1.97	12.5	4.32	1.73
i_c $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	2.20	9.37	17.6	1.98	5.07	12.4
a) mm/y ⁽⁴⁾	0.039	0.130	0.296	0.036	0.080	0.210
b) mm/y	0.085	0.315	0.640	No Obtenidos		
c) mm/y	0.150	0.415	0.900	No Obtenidos		

1) Promedio de 5 mediciones

2) Medido antes de la prueba de polarización.

3) Promedio de 12 pruebas

- 4) Promedio de 12 pruebas
 a) Velocidad de Penetración
 b) Promedio de profundidad de Dezincificación
 c) Promedio de profundidad máxima de Dezincificación

TABLA 5

Promedio de Corrientes de Corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

Para Bronces y Cobre en Agua de Mar

	En Mar Abierto	Semi Enterrados	Adyacentes a Madera	n ²
Accesorios de				
Bronce del "Rapid" (1811)	0.3	0.45	0.8	1.03
Fijado en Concreto	$0.8^{\pm} 0.3$	-	-	1.03
Maquinaria Vieja	$1.6^{\pm} 0.3$	-	-	1.03
Barras de Cobre	0.7 a 2.5	-	1.5	1.00
Broce de Fundición	1 a 2	-	-	-

1) Datos obtenidos por medidas de velocidad de corrosión instantánea.

2) n es el num. promedio de electrones envueltos en la determinación de la velocidad del proceso.

Taylor y Macleod¹⁴ hicieron una comparación de las velocidades de corrosión obtenidas mediante pérdida de peso y métodos electroquímicos, de las piezas de bronce recuperadas de un naufragio. Ambos métodos presentaron una

buena estimación de las velocidades de corrosión bajo condiciones de laboratorio. Factores como la variación de oxígeno disuelto en el lugar del naufragio y la formación de sedimentos en las piezas tienen un marcado efecto en las velocidades de corrosión observadas, la tabla 5 indica los resultados obtenidos y la fig. 14 el diagrama de Pourbaix para el cobre en agua de mar.

Cuando una inusual rapidez de corrosión del cobre y sus aleaciones ocurre durante su exposición a la atmósfera, es probablemente debida a una de las siguientes razones:

- 1) Una excesiva contaminación debida ha productos de combustión.
- 2) Mal diseño o construcción de las estructuras, e.g. la presencia de grietas donde la humedad se presenta por largos periodos.
- 3) Constante goteo de agua de lluvia contaminada por contaminantes atmosféricos (e.g. cerca de chimeneas) o por ácidos orgánicos de líquenes, etc.
- 4) Corrosión por fatiga debida a límites inadecuados de expansión y contracción como consecuencia de cambios bruscos de temperatura.

Muchos de estos se pueden evitar poniendo especial atención en el diseño.

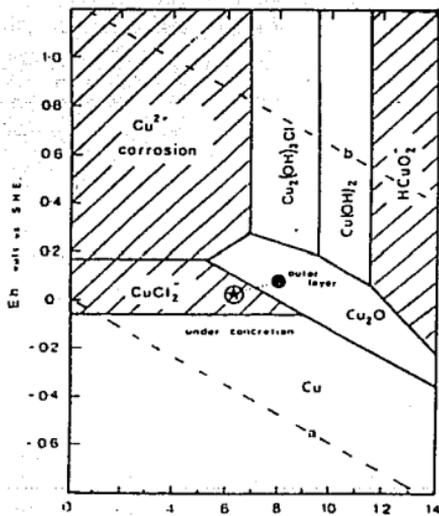
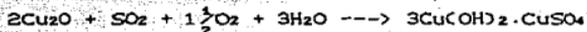
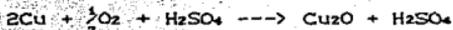


Fig. 14. Diagrama de estabilidad E-pH del sistema
cobre-agua de mar

1.5) EFECTO DEL SO₂ EN LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA¹⁴ DEL COBRE

El dióxido de sulfuro juega un papel muy importante en la corrosión de metales en atmósferas de ciudades industriales. De acuerdo a las investigaciones de Czech¹⁵ el SO₂ reacciona con el cobre en aire húmedo de la siguiente manera:



En la primera reacción vemos que el ácido sulfúrico actúa como un catalizador para la formación de Cu₂O. La adsorción posterior de SO₂ produce brocantita, de color verde-esmeralda, que es un sulfato básico de cobre. Análisis de rayos X sobre superficies corroidas, muestran la existencia de una capa de Cu₂O que separa al metal de la sobrecapa de brocantita. Esto confirma conclusiones hechas sobre que la capa de Cu₂O es protectora cuando tiene un espesor aproximado de 20Å. Más allá de este límite, el Cu₂O se torna en un depósito poroso.

Rosenfel'd¹⁴ considera que el SO₂ puede actuar como un depolarizador en el proceso catódico. El SO₂ es 1300 veces más soluble que el O₂ en agua y por consiguiente las concentraciones en solución se consideran grandes cuando pasan los niveles esperados de presión parcial. Su alta solubilidad puede hacer más efectiva la reacción catódica que el oxígeno disuelto, aunque su concentración en la atmósfera en comparación al oxígeno es pequeña.

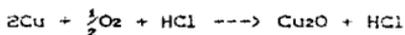
En un trabajo realizado por Chawla y Payer¹⁶, en el cual

utilizan la termodinámica para estudiar los grados iniciales de empañamiento del cobre en aire húmedo-SO₂, se comprobó el efecto del SO₂ disuelto en agua para actuar como un depolarizador catódico.

Dolske y Meakin¹⁷ realizaron una investigación sobre el "Impacto de la Deposición Acida en Estatuas y Monumentos de Bronce y Marmol", y en sus conclusiones tenemos que "el examen inicial de los datos dispuestos revela que el deterioro de los bronce y marmoles es acelerado por la reducción del pH. Las reacciones de la lluvia con la superficie del material es probablemente engrandecida por una velocidad lenta o por una superficie muy porosa, como la de los marmoles. La disolución marcada del cobre de los bronce es probablemente determinada por la concentración de los iones SO₄⁻², aunque la dependencia del pH todavía no ha sido bien estudiada."

1.6) EFECTO DE LOS Cl⁻ EN LA CORROSION ATMOSFERICA DEL COBRE

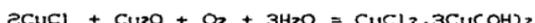
Una alta concentración de los cloruros en el medio ambiente, también es muy significativa en la formación de las capas de corrosión. Feitknecht¹⁵ mostró que al igual que el SO₂, los cloruros (en este caso HCl gaseoso) en contacto con el cobre, funcionan como un catalizador para la producción de la capa de Cu₂O:



La formación de la capa de Cu₂O tiene un crecimiento

gradual, que, bajo condiciones de baja presión de HCl(g) , llega a tener un espesor de 1000 \AA . Esta capa está formada por cristales diminutos y es porosa (al contrario de la capa de óxido producida sin catalizador) lo que hace que la penetración del HCl(g) sea bastante buena al estar en contacto con el metal. En la interfase $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ el HCl(g) continúa catalizando la formación del Cu_2O , mientras que en la interfase $\text{Cu}_2\text{O/HCl(g)}$ aparecen cristales de CuCl . La velocidad de formación de la capa depende de la orientación de los cristales de CuCl y la presión del HCl(g) .

La formación de la capa de Cu_2O , debida a las altas concentraciones de HCl , causa la reducción del pH (aproximadamente a pH 2). Tal medio ácido disuelve al Cu_2O (fig.15) y la solución resultante de CuCl se deposita en forma de cristales de CuCl , siempre que sea excedida la constante de disociación (Tabla 6). Las gotas de agua sobre la superficie porosa del Cu_2O y CuCl provocan la formación de celdas locales (fig.16). Estas añaden el producto de corrosión insoluble de color verde cloruro de cobre básico.



Esta estructura es compacta, y disminuye enormemente la corrosión del cobre. De acuerdo a los datos colectados por Wiederholt¹⁵ la velocidad de la corrosión en atmósferas marinas para el cobre es de $3.8\mu/\text{año}$. Pruebas realizadas en condiciones severas como las que tiene el Canal de Panamá, muestran un insignificante deterioro. En el curso de 8 años

la pérdida de espesor del metal en atmósfera marina fue sólo tres veces mayor que la pérdida registrada en la atmósfera tierra adentro.

TABLA 5

Constantes de Disociación (K) de los Productos de Corrosión de Cobre en HCl-gas³

CuCl	$ \text{Cu}^+ \text{Cl}^- $	$= 5.4 \times 10^{-7}$
Cu ₂ O	$ \text{Cu}^+ \text{OH}^- $	$= 1.5 \times 10^{-15}$
CuO	$ \text{Cu}^{2+} \text{OH}^- ^2$	$= 1.0 \times 10^{-20}$
CuCOH ₂	$ \text{Cu}^{2+} \text{OH}^- ^2$	$= 1.6 \times 10^{-19}$
CuCl ₂ · 3Cu(OH) ₂	$ \text{Cu}^{2+} \text{OH}^- ^{1.5} \text{Cl}^- $	$= 1.5 \times 10^{-17}$

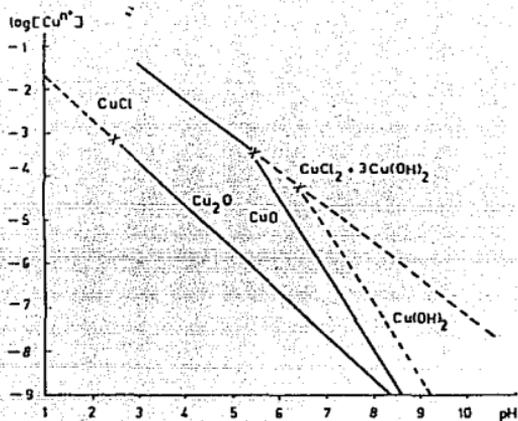


Fig. 15. Dependencia de la solubilidad de los compuestos del cobre contra el pH

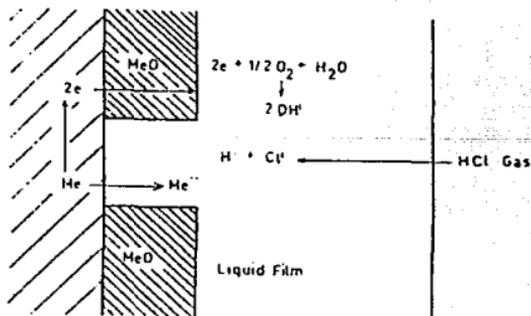


Fig. 16. Representación esquemática del ataque del cobre por HCl-gas

1.7) METODOS GRAVIMETRICOS PARA LA DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

Uno de los factores que más han contribuido al extenso uso que se hace de los métodos gravimétricos para la valoración cuantitativa de la corrosión, es la disponibilidad, en la mayoría de los laboratorios, de aparatos apropiados para este fin, tales como las balanzas analíticas que garantizan una buena exactitud para muchos ensayos de corrosión. Estos métodos gravimétricos son de poca utilidad, cuando el interés primordial es el proceso de picado o corrosión estructural, tal como el ataque intercrystalino. No obstante, la determinación de pérdida o ganancia de peso resulta a veces muy conveniente cuando se trata de medir la corrosión general y superficial.

La determinación de ganancia de peso es más útil y apropiada cuando la muestra retiene todos sus productos de corrosión y no está contaminada por materias extrañas. Cuando el producto de corrosión es adhesivo y de composición constante, el método de incremento de peso permite determinaciones periódicas exactas sobre la misma muestra, resultando muy apropiado para el estudio de las curvas de corrosión contra tiempo.

Las determinaciones de la pérdida de peso pueden utilizarse en una variedad de condiciones mucho más amplia que la ganancia, si bien la exactitud puede ser menor si es necesario limpiar la muestra después de la exposición. Este

método es empleado normalmente en la medición gravimétrica del metal que resulta después de la prueba de corrosión.⁸ La velocidad de corrosión en el método de pérdida de peso, se puede calcular mediante la ecuación 15.

$$\text{mpy} = \frac{(\text{pp}) \cdot 534}{A \cdot t \cdot \rho} \quad (15)$$

donde:

mpy= Milipulgadas por año.

pp= Pérdida de Peso en mg.

A= Área en in²

t= Tiempo en horas

ρ= Densidad del metal.

1.8) METODOS ELECTROQUIMICOS PARA LA DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

El disponer de métodos rápidos y seguros para la medición de la velocidad de corrosión es de una gran importancia, especialmente en lo que se refiere a aplicaciones prácticas. Los métodos analíticos directos, como las mediciones de pérdida de peso o bien los análisis de la solución por técnicas espectroscópicas, requieren de tiempos relativamente largos. Además, estos métodos directos están en general restringidos a sistemas en los cuales no se forman capas adherentes de productos de corrosión. Dada la naturaleza electroquímica de los procesos de

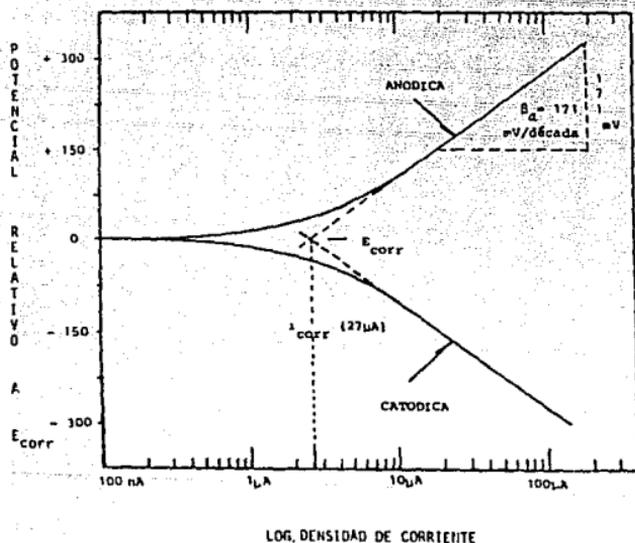
corrosión, se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas de medida con el objeto de determinar la velocidad de corrosión. Todos los métodos electroquímicos están basados en las leyes de Faraday que relacionan el flujo de masa por unidad de área y el tiempo, con el flujo de corriente.

Las ventajas de los métodos electroquímicos residen en el relativamente corto tiempo de medida, alta confiabilidad y posibilidad que ofrecen de controlar la corrosión de manera continua. Por otra parte, la principal desventaja está en la necesaria perturbación del sistema en corrosión, mediante una polarización externa impuesta, la cual puede conducir a cambios inevitables en propiedades específicas del sistema como son: la estructura superficial y la rugosidad, la adsorción y absorción de hidrógeno, la formación de capas superficiales, los procesos de sorción de inhibidores, reacciones redox superpuestas, etc. Además, todos los métodos electroquímicos son procedimientos de ajuste, los cuales presuponen un mayor o menor conocimiento de los mecanismos y cinética de las reacciones que tienen lugar en el sistema objeto de estudio.¹⁶

De las técnicas electroquímicas más utilizadas, se mencionan la de Resistencia de Polarización y el Método de Extrapolación de Tafel, que a continuación se describen.

1.8.1) METODO DE EXTRAPOLACION DE TAFEL

La extrapolación de Tafel anódica y/o catódica correspondientes a una reacción de corrosión controlada por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , en el potencial de corrosión, $E=E_{corr}$ (fig. 17).



CURVA DE TAFEL TÍPICA DE UN ACERO INOXIDABLE 304

Fig. 17. Extrapolación de Tafel

La velocidad de corrosión se calcula mediante la relación:

$$\text{velocidad de corrosión (mpy)} = 0.13 \cdot i_{\text{corr}} \cdot \text{P.E.} / d \quad (16)$$

donde:

mpy.-milipulgadas por año.

P.E.- Peso equivalente de la especie que se corroe, en gramos

d.- Densidad, en gramos/cm³.

i_{corr} .-Densidad de corriente de corrosión, en A/cm².

Las rectas de Tafel anódica y catódica están descritas por la ecuación de Tafel

$$\eta = b \log i / i_{\text{corr}} \quad (17)$$

$$\text{ó } \eta = b(\log i - \log i_{\text{corr}}) \quad (18)$$

siendo b la pendiente de Tafel.

La ecuación anterior corresponde a la forma general $y = bx + a$. Luego una representación gráfica de η vs $\log i$ debe ser una línea de pendiente b y de ordenada en el origen a.

La pendiente de Tafel anódica y catódica b_a y b_c , pueden determinarse de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica de η vs $\log i$. Por lo general, se expresan en unidades de mV/década (ver fig. 17).

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga, dada por la ecuación 18.

Para $\eta > 120\text{mV}$ se tiene:

$$i = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\alpha z F \eta a}{RT}\right) \quad (19)$$

$$\rightarrow \log i = \log i_{\text{corr}} + \frac{\alpha z F \eta_a}{RT} \quad (20)$$

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha z F} \log i / i_{\text{corr}} \quad (21)$$

$$\rightarrow \eta_a = b \log \frac{i}{i_{\text{corr}}} \quad (22)$$

Las curvas de polarización pueden obtenerse en estado estacionario o no estacionario, en condiciones galvanostáticas o potencioestáticas, polarizando el electrodo hasta potenciales en que $\eta \gg RT$. Debido precisamente a esta elevada polarización aplicada al electrodo de trabajo, es posible que puedan tener lugar cambios irreversibles. Este método, es de un valor limitado para propósitos de control de la corrosión.

En muchos sistemas que presentan corrosión uniforme en medio ácido, las velocidades de corrosión determinadas para este método presentan una buena concordancia con los resultados obtenidos por las mediciones de pérdida de peso. Sin embargo, en los sistemas que contienen oxígeno en soluciones de ácido débil, neutras o alcalinas, la densidad de corriente de corrosión viene determinada por el proceso de reducción del oxígeno, el cual está controlado por difusión

$$i_{\text{corr}} = i_{\text{anódica}} (E = E_{\text{corr}}) = i_{1, \text{O}_2} \quad (23)$$

donde i_{1, O_2} es la densidad de corriente límite de difusión para la reducción del oxígeno. Bajo estas condiciones, se

forma sobre la superficie del metal capas voluminosas y porosas de productos de corrosión. De aquí que la velocidad de corrosión deba ser fuertemente dependiente del tiempo y de las condiciones hidrodinámicas. En este caso la comparación entre los resultados analíticos y electroquímicos resulta ciertamente difícil.

1.8.2) RESISTENCIA DE POLARIZACION R_p

Desde que en 1957 Stern y Geary⁸ dieron forma al método, la medida de Resistencia de Polarización ha sido una técnica que ha contribuido notablemente al avance de los estudios de la corrosión. El procedimiento se basa en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno de E_{corr} , y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión.

Teniendo en cuenta que, en el límite, para $x \rightarrow 0$, $e^x = 1+x$, y $e^{-x} = 1-x$, la expresión se reduce a:

$$i = i_{corr} \frac{a_2 F}{RT} + \frac{(1 - a_2) 2F}{RT} \quad (24)$$

y considerando los valores de las pendientes de Tafel,

$$i_{corr} = \frac{1}{2.3(1/b_a + 1/b_c)} \frac{di_t}{d\eta} \quad (25a)$$

$$= \frac{b_a \cdot b_c}{2.3(b_a + b_c)} \frac{di_t}{d\eta_t} \quad (25b)$$

y para mayor simplicidad:

$$i_{\text{corr}} = B \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \quad (26)$$

En la práctica se aplica una pequeña polarización o ΔE de $\approx 10\text{mV}$ generalmente y se mide el Δi correspondiente, dando nombre al método el hecho de que las dimensiones del cociente sean las de una resistencia:

El valor de la constante

$$B = \frac{b_a * b_c}{2.3(b_a + b_c)} \quad (27)$$

de la fórmula de Stern varía entre límites estrechos, pues tampoco es amplio el margen de variabilidad de las pendientes de Tafel y figuran además en el numerador y el denominador.

La ventaja esencial de este método reside en que las polarizaciones aplicadas son tan pequeñas que no se altera prácticamente el proceso de medida y una misma probeta permite innumerables medidas y seguir la evolución del proceso de corrosión con el tiempo. También es más general que la extrapolación, pues en el supuesto que la reacción catódica alcance una intensidad límite de difusión, o que la anódica se vea influenciada por un proceso de pasivación, entonces b_c o b_a se hacen infinitamente grandes, quedando:

o. bien
$$i_{\text{corr}} = \frac{ba}{2.3R_p} \quad (28a)$$

$$i_{\text{corr}} = \frac{bc}{2.3R_p} \quad (28b)$$

CAPITULO II

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1) OBJETIVOS

El presente trabajo tiene dos objetivos fundamentales, el primero está relacionado con el análisis de una solución limpiadora para bronce expuestos libremente a la atmósfera. Debido a que el cobre y sus aleaciones son atacados preferencialmente por ácidos o soluciones oxigenadas, el presente estudio esta dirigido a evaluar la agresividad de una solución de HCl 1:1 como solución de limpieza de productos de oxidación de bronce, tomando en consideración que es un ácido no oxidante.

El otro objetivo que se persigue es evaluar la bondad de las técnicas electroquímicas convencionales, Rp y Extrapolación de Tafel, para poder determinar en el laboratorio la agresividad de soluciones químicas de limpieza de productos de corrosión instantáneamente.

2.2) DESARROLLO EXPERIMENTAL

El estudio se dividió principalmente en dos tipos de pruebas, las cuales son: pruebas de pérdida de peso y pruebas electroquímicas.

Se determinó la rapidez de corrosión instantánea usando las técnicas electroquímicas de extrapolación de Tafel y resistencia a la polarización, para un bronce comercial tipo C. C barra de 1.5cm X 35cm; se determinó la composición

química mediante absorción atómica), en soluciones de NaCl 0.5M, Na₂SO₄ 0.5M y HCl 1:1, comparando los resultados obtenidos con mediciones gravimétricas (pérdida de peso de probetas).

2.3) PRUEBAS DE PERDIDA DE PESO

Preparación de Materiales: De la barra de bronce se obtuvieron 12 probetas con diferente longitud.

Limpieza Inicial: Para que un ensayo de pérdida de peso sea correcto, la pieza debe estar perfectamente seca, y sin grasa. En esta prueba, todas las muestras se lijaron con papel lija núm. 600 en contacto con agua, luego se enjuagaron con acetona y se secaron con aire.

Pesada: Las muestras se pesaron en una balanza analítica, mediante pinzas para evitar dejar grasa en ellas. Se registró el peso de cada una de ellas por triplicado.

Inmersión: Se prepararon 12 recipientes, de los cuales 3 contenían solución de NaCl 0.5M para simular condiciones marinas; 3 contenían solución de Na₂SO₄

0.5M para simular condiciones industriales, y los últimos 6 contenían la solución de HCl 1:1, deareada durante 20 min. con N₂, para el estudio de la agresividad del ácido sobre el bronce.

Al término de cada uno de los tiempos elegidos se retiraron las probetas, se enjuagaron con H₂O destilada, se desengrasaron con acetona y se secaron con aire.

Limpieza Final: En los casos en que se forman productos de

corrosion insolubles sobre la superficie del material, es conveniente someterlo a una limpieza química que disuelva esos productos insolubles pero no al metal base.

Con el fin de observar el efecto del HCl 1:1 sobre el bronce, como agente de limpieza.^{19,20} todas las piezas fueron limpiadas con este ácido, previamente deaereado. Las probetas fueron sumergidas por ciclos de 3 min. en la solución, se enjuagaron con H₂O destilada, se desengrasaron con acetona y se secaron con aire antes de volver a pesarlas.

2.4) MEDIDAS DE POLARIZACION Y CELDA

Las pruebas electroquímicas son la herramienta fundamental de la experimentación para obtener información cualitativa y cuantitativa del proceso de corrosión.

Medio Corrosivo: Los electrólitos utilizados fueron soluciones 0.5M de NaCl aereada, 0.5M de Na₂SO₄ aereada y HCl 1:1 aereada y deaereada. Todas las soluciones fueron preparadas de reactivos analíticos. Las medidas de polarización fueron a temperatura ambiente 20±5°C.

Medidas de Polarización: Se utilizó una celda de vidrio de 5 bocas comercialmente disponible, de 1-litro de capacidad. Todas las medidas fueron realizadas barriendo de potenciales catódicos a potenciales anódicos con un potencióstato (EGG Parc Modelo 276). El potencióstato estaba conectado por una interfase IEEE 488 a una computadora marca APPLE IIe. computadora y potencióstato forman una unidad operacional

mediante el uso de un paquete de computación, el cual permite utilizar la computadora como una unidad de barrido. En pantalla se determinaban las condiciones de barrido y se efectuaba la prueba automáticamente. Véase fig. 19, en ésta se representa el equipo experimental muy esquemáticamente. Se utilizaron tres electrodos, uno de trabajo (bronce), el contraelectrodo de grafito y el de referencia calomel saturado (comercialmente disponible). Dichos electrodos fueron conectados a sus respectivas terminales en el potencióstato, véase fig. 19. Los diferentes electrodos de trabajo se colocaban en el medio corrosivo y se obtuvo la variación del potencial con respecto al tiempo, a un barrido de 1mV/s durante 1hr . Determinándose el E_{corr} , se obtuvieron los gráficos de Tafel, se colocaba el potencial a 200mV catódicos respecto a E_{corr} y se barría en dirección anódica a una velocidad de 1mV/s , terminando la prueba cuando el potencial era de 200mV anódicos respecto a E_{corr} . En las mediciones de resistencia a la polarización, R_p , el potencial se ajustaba 25mV catódicos y el barrido se empezaba en la dirección anódica a una velocidad de barrido de 1mV/s y terminaba la prueba a un valor de 25mV anódicos respecto a E_{corr} . Las medidas de R_p se efectuaron potencióstáticamente. La señal de voltaje aplicado estará comprendido entre $\pm 25\text{mV}$ respecto al potencial de corrosión.

Preparación de Electrodos: Los electrodos de bronce tenían una superficie de 1.7671cm^2 y estaban embebidos en resina

epoxiAraldite 6010. veáse fig 20. Todos los electrodos antes de ser sumergidos eran lijados con papel lija 600, lavados con H₂O destilada y finalmente desengrasados con acetona.

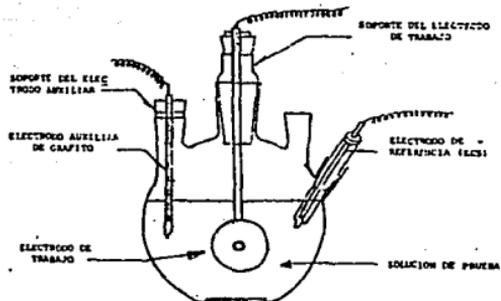


Fig. 18. Diagrama Esquemático de la Celda de Polarización

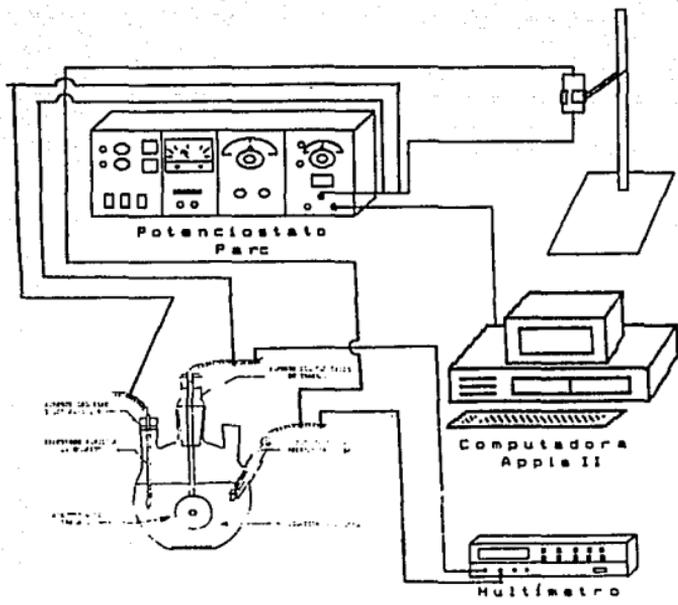
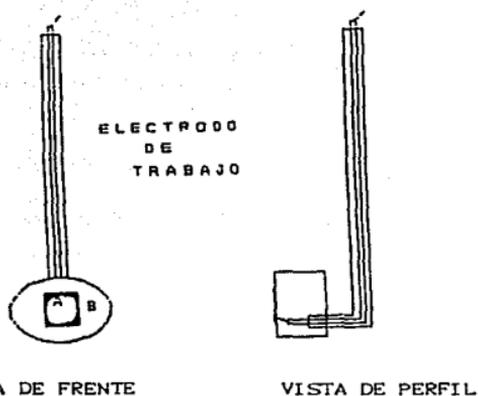


Fig. 19.



A) Bronce (Cu-9Sn)

B) Resina Acrilica Aislante

Fig. 20

2.4.1) PRUEBAS EXPERIMENTALES

A continuación se enumerarán las pruebas realizadas:

- 1) Mediciones de E vs t en soluciones de NaCl y Na₂SO₄.
- 2) Medición de E vs t en solución de HCl 1:1 deaerado con burbujeo cte. de N₂.
- 3) Medición de E vs t en solución de HCl 1:1 deaerado.
- 4) Medición de E vs t en solución de HCl 1:1 aereado.
- 5) Curvas Potenciodinámicas en soluciones de NaCl y Na₂SO₄.
- 6) Curvas potenciodinámicas en solución de HCl 1:1 deaerado con burbujeo cte. de N₂.

- 7) Curvas potenciodinámicas en solución de HCl 1:1 deaerado.
- 8) Curvas potenciodinámicas en solución de HCl 1:1 aerado.
- 9) Mediciones de resistencia a la polarización en soluciones de NaCl y Na₂SO₄.
- 10) Medición de Rp en solución de HCl 1:1 deaerado con burbujeo cte. de N₂.
- 11) Medición de Rp en solución de HCl 1:1 deaerado.
- 12) Medición de Rp en solución de HCl 1:1 aerado.

De los datos obtenidos se estimó el valor de la I_{corr.} por extrapolación. Los valores de las ctes. de Tafel fueron evaluados por el paquete de computación VICOR II desarrollado por los investigadores españoles V. Feliu y S. Feliu.¹⁹

2.5) PRODUCTOS DE CORROSION

Para observar los productos de corrosión, se prepararon 4 probetas más, las cuales fueron sumergidas en:

- 1 en NaCl 0.5M durante 14 días.
- 1 en NaCl 0.5M durante 50 días.
- 1 en Na₂SO₄ 0.5M durante 14 días.
- 1 en Na₂SO₄ 0.5M durante 50 días.

CAPITULO III

CAPITULO III

RESULTADOS

Los resultados obtenidos experimentalmente se clasificaron de la misma manera que en el capítulo anterior.

3.1) PRUEBAS DE PERDIDA DE PESO

En la Tabla 7 se reúnen los promedios de los datos obtenidos después de la prueba.

TABLA 7				
SOLUCION	TIEMPO (días)	Oz	Perd. Prom. de Peso (mg)	Vel. de Corr. Promedio (mpy)
NaCl 0.5M	14	Si	7.89	0.904
NaSO ₄ 0.5M	14	Si	2.59	0.4735
HCl 1:1	1	No	1.86	3.9072
HCl 1:1	8	Si	19.73	5.9773

Los datos de pérdida de peso se obtuvieron por extrapolación de las gráficas de Pérd. de Peso vs Ciclos de Limpieza.

3.2) PRUEBAS ELECTROQUIMICAS

En la Tabla 8 se reunen los datos experimentales sobre corrientes y velocidades de corrosión.

TABLA 8							
ELECTROLITO	TAFEL				Rp		
	ba	bc	ic	Ec	mpy	ic	mpy
HCl 1:1 sin							
O ₂ , burb. cte de N ₂	62.786	222.88	14.57	-415	7.375	10.07	5.2451
HCl 1:1 sin							
O ₂	48.234	158.87	8.032	-402	4.182	43.56	22.68*
HCl 1:1 con							
O ₂	57.317	85.191	5.008	-446	2.607	8.849	4.608
Na ₂ SO ₄ 0.5M	215.90	181.95	7.963	-205	4.146	1.983	1.032*
Na ₂ SO ₄ 0.5M	309.24	164.04	9.922	-192	5.020	10.11	5.1155
Na ₂ SO ₄ 0.5M	190.06	153.41	10.79	-135	5.462	33.11	9.043
NaCl 0.5M	150.95	301.93	6.75	-192	3.415	9.778	4.9475

ba: mV/decada

bc: mV/decada

icorr: $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Ec: mV respecto ECS

mpy: $\text{mg}/\text{dm}^2\text{dia}$

*) Estos valores no fueron tomados en cuenta para el análisis de resultados.

3.3) PRODUCTOS DE CORROSION

(Observados a 32 aumentos)

Muestra en NaCl .5M durante 14 días: Presenta una coloración rojiza y una ligera capa de color verde (Fig. 22).

Muestra en NaCl .5M durante 50 días: Presenta una coloración rojiza con líneas de un color grisáceo en la superficie superior, en la inferior presenta una pátina de color verde muy vistosa acompañada por colores rojizos (Fig. 23).

Muestra en Na_2SO_4 .5M durante 14 días: Presenta un color rojizo acompañado por zonas oscuras (Fig.24).

Muestras en Na_2SO_4 .5M durante 50 días: Presenta un color rojizo en su superficie superior, en la inferior presenta varias picaduras y zonas oscuras y grises (Fig.25).



Fig.21. Muestra de Llegada
pasada a lija 600.

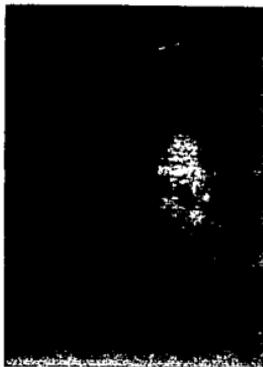
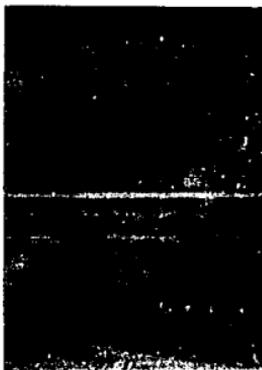


Fig.22. Muestra en NaCl .5M
durante 14 días.

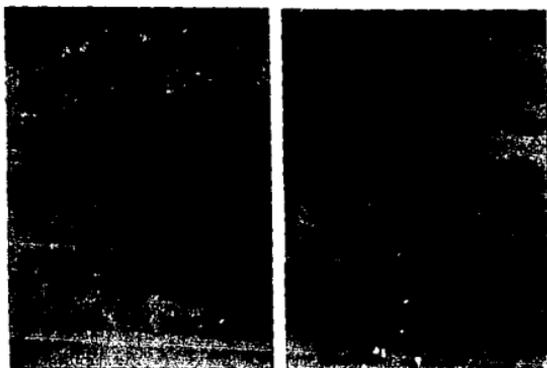


(a)



(b)

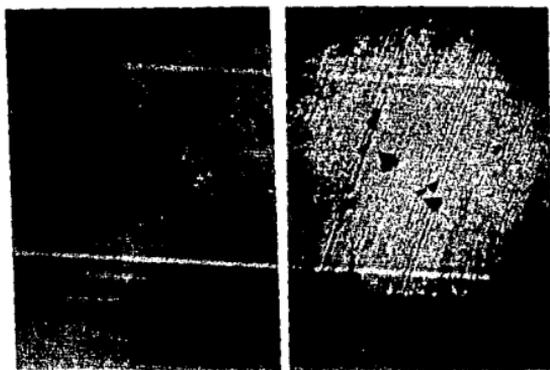
Fig.23. Muestra en NaCl .5M durante 50 días, a)superficie superior, b)superficie inferior.



(a)

(b)

Fig.24. Muestra en Na_2SO_4 durante 14 días. a)superficie superior. b)superficie inferior.



(a)

(b)

Fig.25. Muestra en Na_2SO_4 durante 50 días, a)superficie superior, b)superficie inferior.

CAPITULO IV

CAPITULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1) PRUEBAS DE PERDIDA DE PESO

Los resultados de la Tabla 7 muestran que la menor velocidad de corrosión la tienen las muestras sumergidas en la solución de sulfatos; la velocidad de corrosión para las muestras sumergidas en NaCl 0.5M es aproximadamente el doble en comparación a la de los sulfatos, esto es debido a que en un principio, la capa de óxido formada por los sulfatos es más estable que la formada por la solución de NaCl.

La mayor velocidad de corrosión se tiene para las muestras sumergidas en HCL 1:1 durante 8 días en presencia de Oz; estos resultados están en buen acuerdo con el diagrama de equilibrio E-pH del cobre, ya que como se puede observar, este material es atacado preferentemente por las soluciones ácidas oxigenadas. Aunque en este caso, las pruebas para tiempos cortos en solución de HCL 1:1 sin Oz, indican también altas velocidades de corrosión.

4.2) PRUEBAS ELECTROQUIMICAS

En la Tabla 8 se presentan los valores experimentales de las velocidades de corrosión obtenidas mediante las técnicas electroquímicas de R_p y Extrapolación de Tafel.

4.2.1) Potenciales de Corrosión contra Tiempo:

En la gráfica E vs t de la fig.26, se puede observar que el E de la muestra de bronce varía en los primeros 1250seg. de -210mV a -180mV aproximadamente (con respecto a ECS); y en los últimos 600seg. del ensayo se estabiliza aproximadamente

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

en -200mV . Este potencial referido al del electrodo de hidrógeno, da 42mV , el cual, para un pH de 6 de la solución de NaCl 0.5M , coloca al material en la zona de disolución del diagrama de equilibrio E-pH del cobre (Fig. 27).

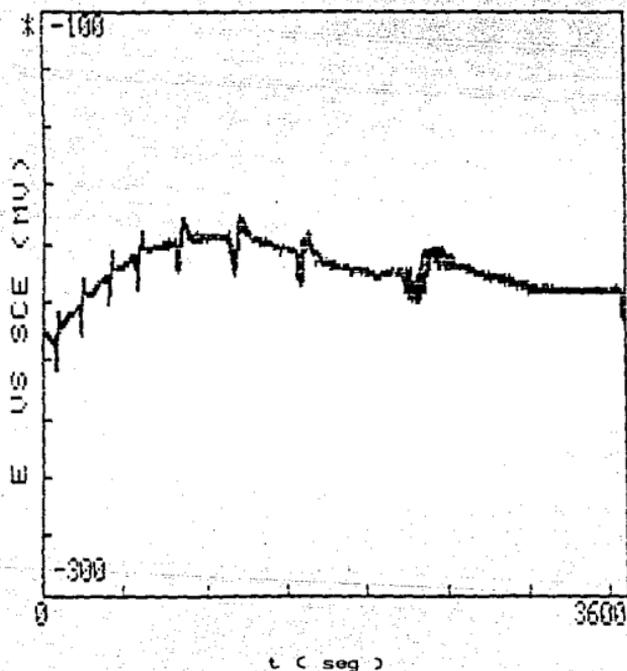


Fig. 28. Variación de E vs t en NaCl 0.5M .

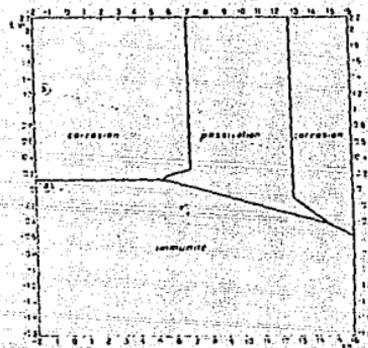


Fig. 27. Diagrama de Dominio de Corrosión, Inmunidad y Pasivación del Cobre.

En el caso del ensayo en Na_2SO_4 0.5M. fig. 28. en los primeros 1000seg. el potencial sufre una caída brusca de -90mV a -175mV aproximadamente, de los 2000 a 2700seg. tiende a estabilizarse en -167mV ; después de este tiempo, el potencial tiende a incrementarse, al finalizar el ensayo (en 3600seg.) tiene un valor aproximado de -150mV sin estar estabilizado. Este último valor, referido al del EEH lo coloca en 92mV , que al igual que en el caso de la solución anterior coloca al bronce en la zona de disolución del cobre en su diagrama de estabilidad (Fig. 27).

9531.004.5M

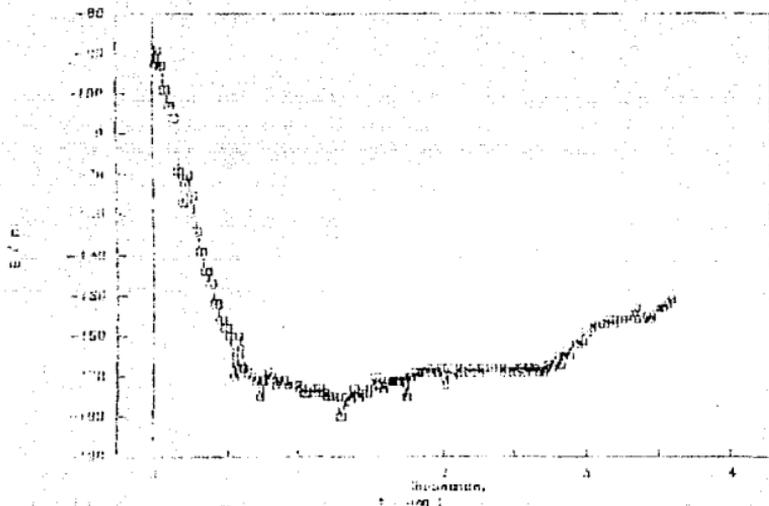


Fig. 28.

Las pruebas realizadas en HCl 1:1 (figs. 29, 30) sin O₂, tienden a estabilizar su potencial entre -400mV y -410mV durante casi toda la prueba, teniendo una conducta más estable el ensayo que se realizó sin burbujeo constante de N₂.

En la solución de HCl 1:1 con O₂, la gráfica de la fig. 31 muestra que su comportamiento es más inestable; en los primeros 500seg. el potencial disminuye rápidamente hasta aproximadamente -445mV, tendiendo después a incrementarse lentamente, sin presentar ninguna zona que se pueda considerar estable; a los 3600seg. tenía un valor de -430mV aproximadamente. Para este caso, el valor del potencial respecto al EEH, sería de -188mV. Este valor, a un pH de 1, coloca al cobre con respecto a su diagrama de equilibrio E-pH en su zona de inmunidad (lo mismo ocurre para los potenciales de las dos pruebas anteriores). Sin embargo, si se observa el diagrama de Pourbaix para el estaño, puede comprobarse que para estos valores de potencial y pH, el estaño se encuentra en su zona de disolución a Sn²⁺, lo que indica que el incremento de la velocidad de corrosión de los broncees en soluciones de HCl, es por el ataque preferente que sufre el estaño. Lo contrario ocurre en las soluciones de NaCl y Na₂SO₄, en que a los potenciales referidos se encuentra en su zona de pasividad (Figs. 27 y 32).

Fig. 29

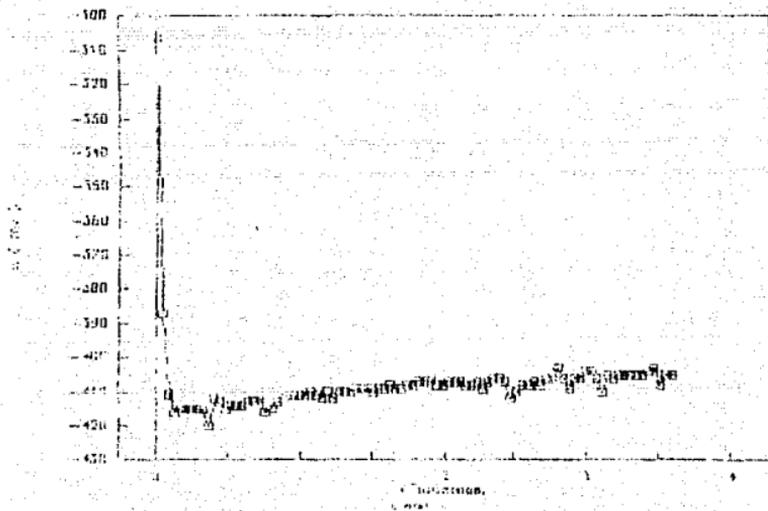


Fig. 29.

Evst2 HCl 1:1

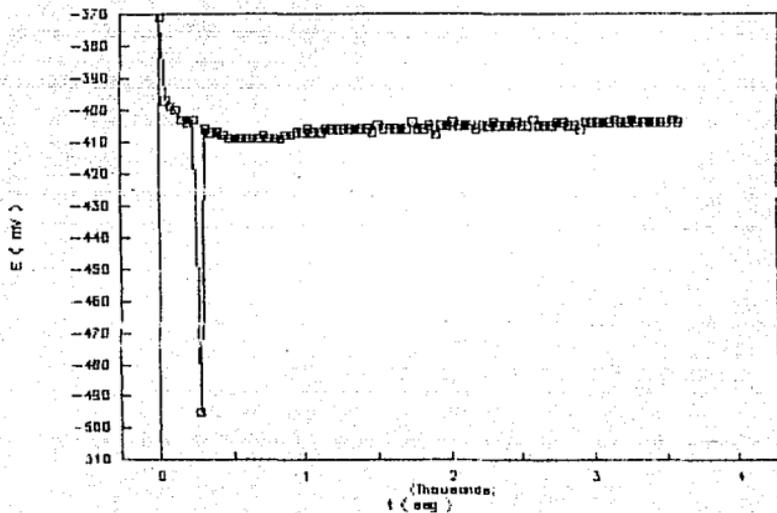


Fig. 30.

Evst HCl 1:1

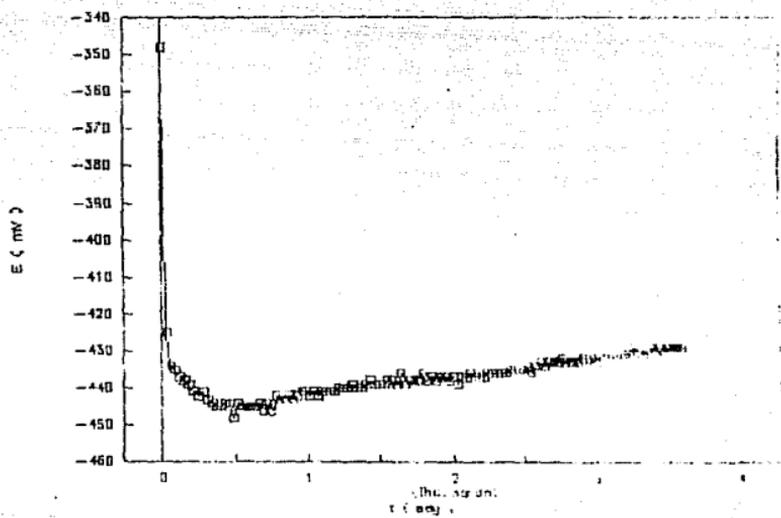


Fig. 31.

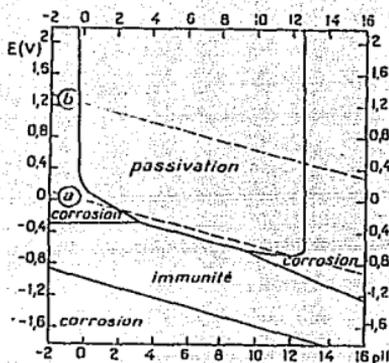


Fig. 32. Diagrama de Dominio de Corrosión, Inmunidad y Pasividad del Estaño.

4.2.2) Extrapolación de Tafel:

Los gráficos de Tafel para las soluciones de NaCl y Na₂SO₄ (figs. 33 y 34), indican que los potenciales de corrosión fueron iguales para ambos procesos durante el ensayo; también muestran que el proceso es controlado por difusión. Antes de la zona pretafeliana las pendientes son muy pronunciadas, lo que indica la existencia de una iL, y en la rama anódica no se alcanza la pasivación.

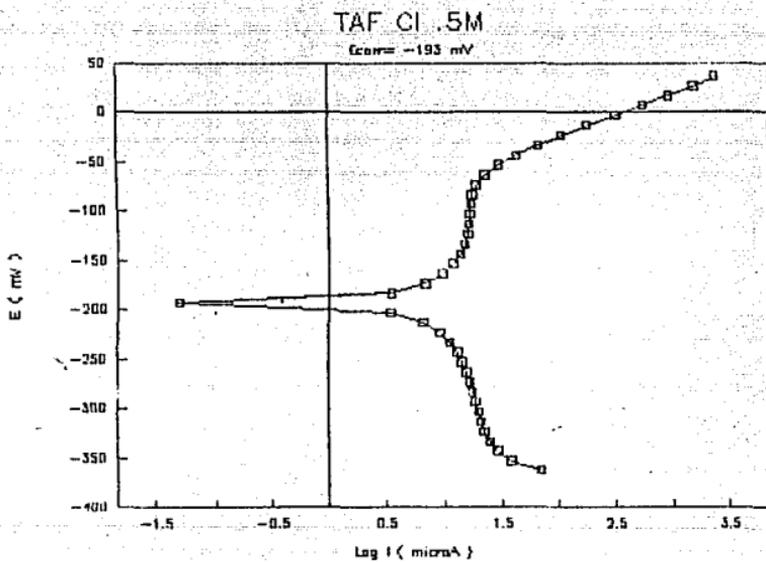


Fig. 33. Curva de Tafel para Bronce en NaCl 0.5M

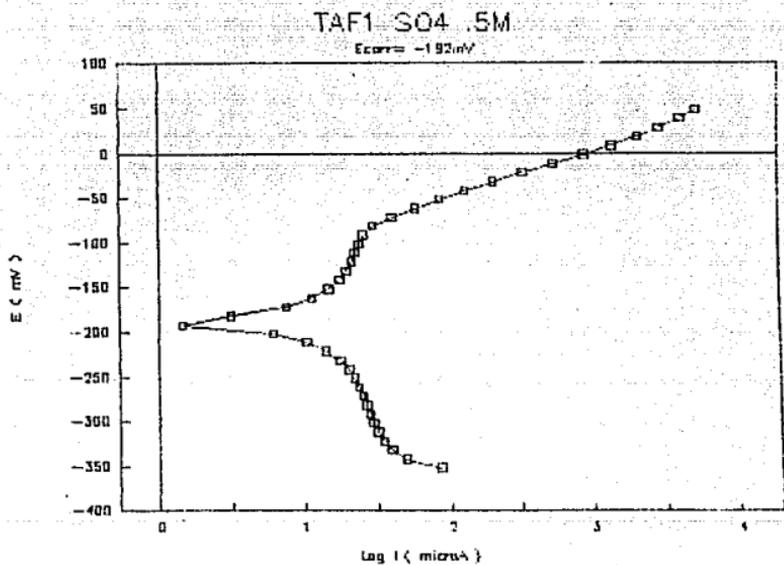


Fig. 34. Curva de Tafel para Bronce en Na_2SO_4 0.5M

Para la solución de HCl 1:1, las gráficas de Tafel obtenidas (figs. 35, 36 y 37), indican que en el caso de los ensayos sin O₂, los potenciales de corrosión son aproximados, pero que en la solución con O₂, este potencial es más negativo; en ninguna de las gráficas aparece un cambio de pendiente (antes de la zona pretafeliana) muy pronunciada, que haga ver la existencia de una *i*_l, por lo que el proceso en estos casos es controlado por activación.

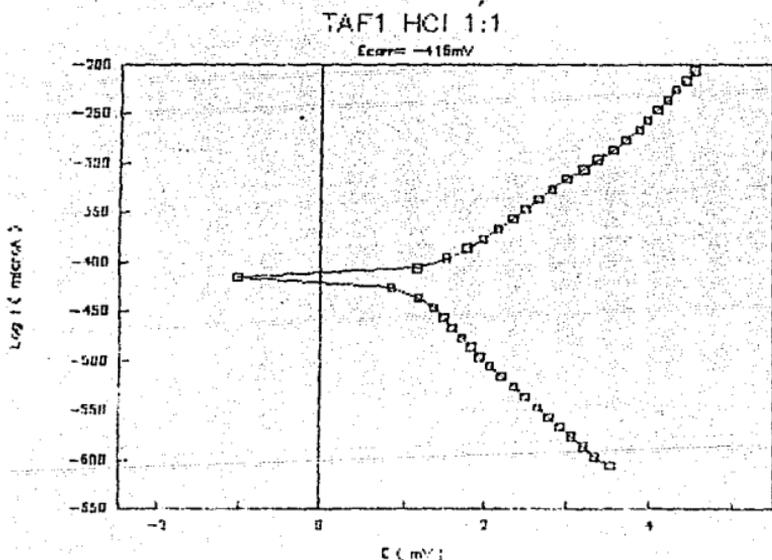


Fig. 35. Curva de Tafel para Bronce en HCl 1:1 sin O₂ y con burbujeo constante de N₂.

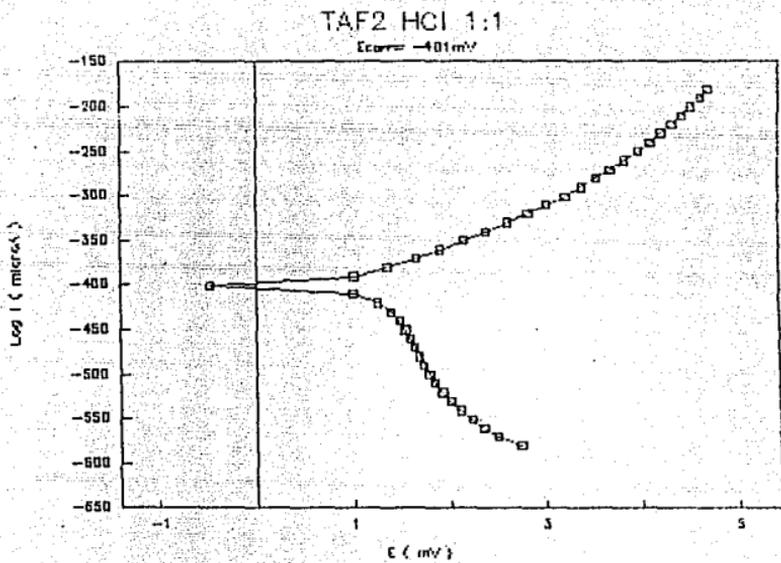


Fig. 36. Curva de Tafel para Bronce en HCl 1:1
sin Oz.

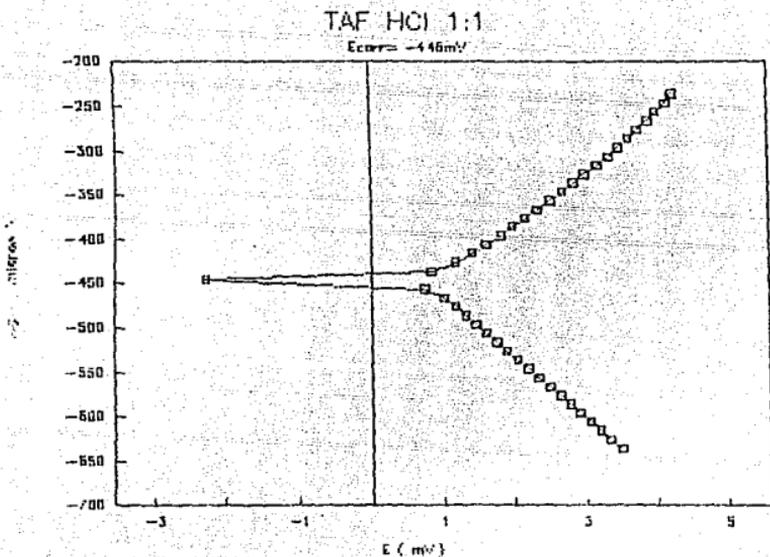


Fig. 37. Curva de Tafel para Bronce en HCl 1:1
con O₂.

4.2.30 Resistencia a la Polarización:

Exceptuando dos valores obtenidos en los ensayos, se puede ver que los valores de i_{corr} obtenidos mediante el método de Resistencia a la Polarización, con respecto a los de extrapolación de Tafel, tienen variaciones poco significativas (Figs. 38 a 42).

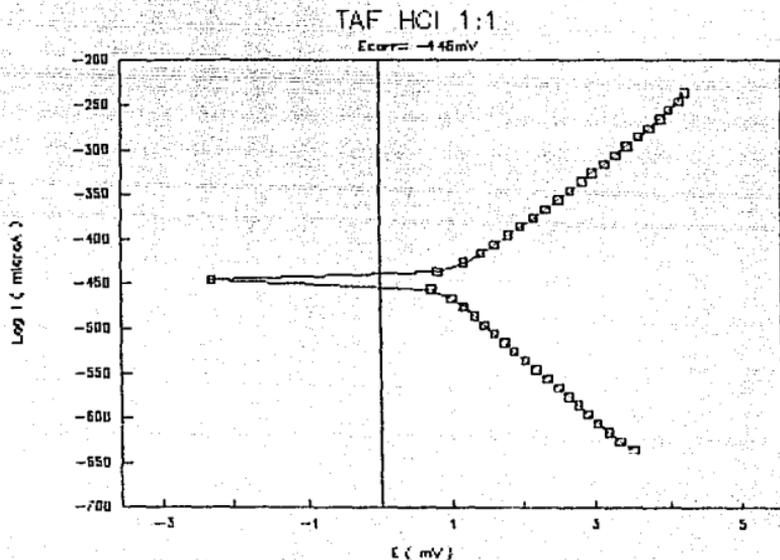


Fig. 38.

Rp 1 304 .5M

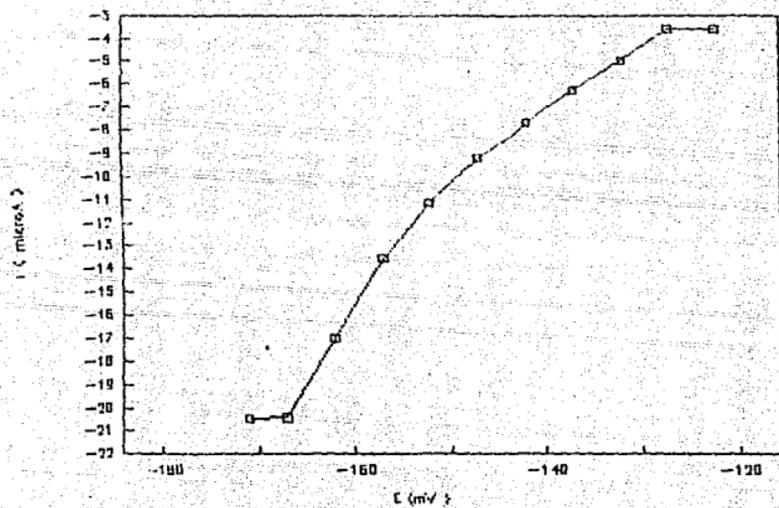


Fig. 39.

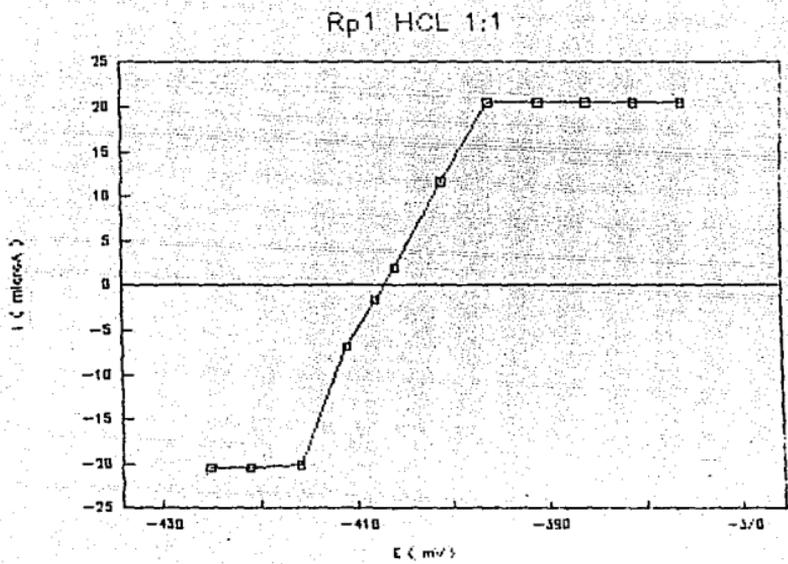


Fig. 40. Gráfica de Rp para Bronce en HCL 1:1
sin O₂ y con burbujeo constante de N₂.

Rp2 HCl 1:1

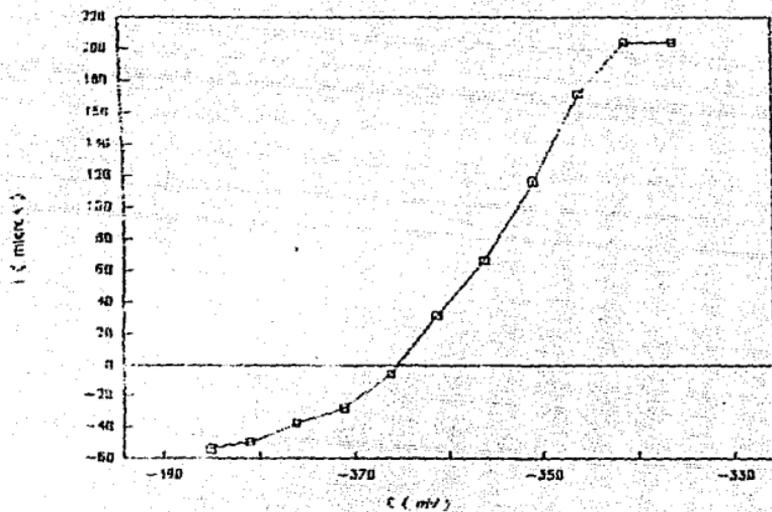


Fig. 41. Gráfica de Rp para Bronce en HCl 1:1

sin Oz.

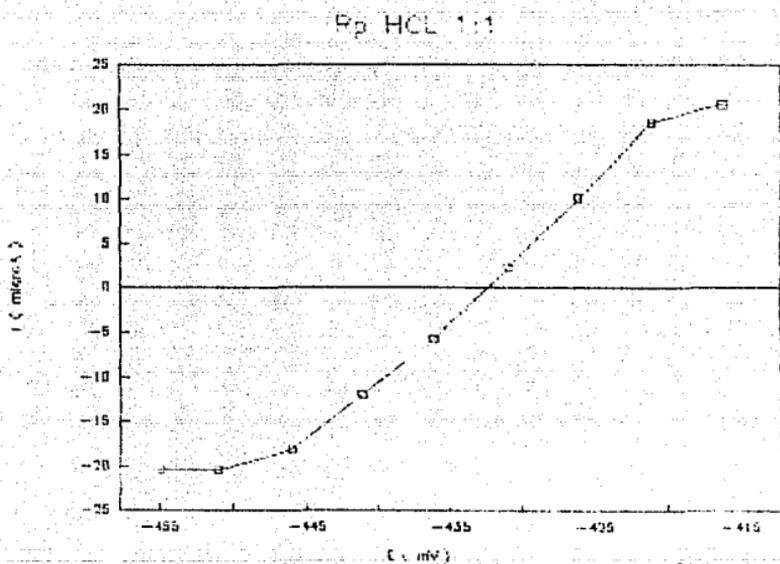


Fig. 42. Gráfica de Rp para Bronce en HCl 1:1
con Oz.

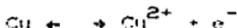
De acuerdo a lo visto anteriormente, y a los resultados de velocidad de corrosión obtenidos, se tiene que:

Las pruebas de pérdida de peso indican sin género de duda la alta agresividad del HCl 1:1 sobre el bronce, por lo que en caso de utilizarse deben tomarse las precauciones necesarias para evitar un ataque en el sustrato.

Los valores experimentales de velocidad de corrosión obtenidos mediante las técnicas electroquímicas de Rp y Extrapolación de Tafel, dados en la Tabla 8, indican que, en lo que se refiere al método de Tafel, puede observarse que la solución más agresiva es la de HCl 1:1 sin O₂ con burbujeo constante de N₂; esto tal vez debido a la acción conjunta de la agitación que provoca el paso de N₂ por la solución, con la del proceso catódico de formación de H₂:



que favorecen la disolución de la aleación e impiden la formación de una capa de óxido que ayude a la pasivación del material.

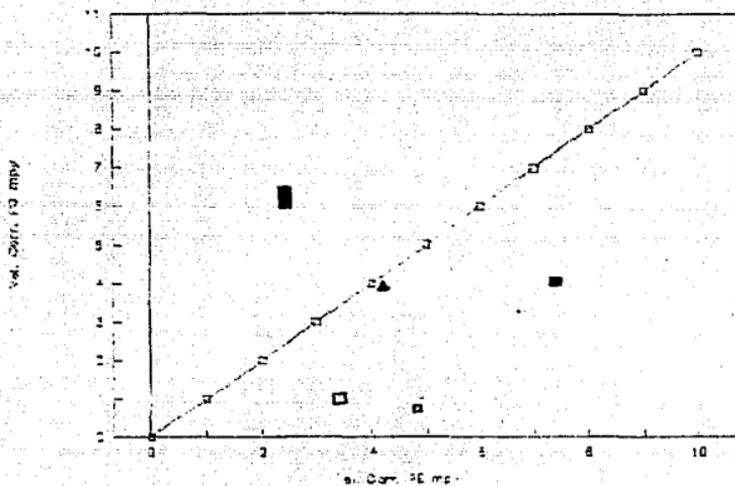


Favoreciéndose la acción del Cl⁻ sobre el Cu y el Sn.

La menor velocidad de corrosión se tiene para el HCl 1:1 con O₂, quizás debido a que el O₂ disuelto en la solución ayuda a la formación de una capa de óxido más estable, que favorece la pasivación del bronce, pero que es retirada por

el desprendimiento de H₂.

PG vs FE



■ HCl sin O₂ ▲ HCl sin O₂ ■ HCl con oz
□ NaCl □ Na₂SO₄

Fig. 43. Comparación de Velocidades de Corrosión
Obtenidas por Métodos Gravimétricos y Electroquímicos

Sin embargo, la diferencia entre las respectivas velocidades de corrosión es poco significativa.

El método de Resistencia a la Polarización presenta resultados similares.

La comparación de la velocidad de corrosión obtenida mediante métodos gravimétricos y electroquímicos se presenta en la fig. 43.

Como puede observarse, se obtiene una mejor correlación para el caso del ácido clorhídrico que con el sulfato y el cloruro.

Los valores obtenidos en los métodos electroquímicos en el análisis efectuado, tienden a dar valores por encima de los obtenidos por el método gravimétrico en cuanto a la velocidad de corrosión.

Hay que señalar que en este caso en particular, si bien, los valores de velocidad de corrosión iniciales son elevados para las tres soluciones probadas, en el caso del Na_2SO_4 y el NaCl se forman rápidamente las películas pasivantes que protegen al metal del medio. Debido a esto la velocidad de corrosión instantánea no es demasiado representativa de la velocidad de corrosión del bronce durante periodos largos de tiempo, como por ejemplo durante 14 días del tiempo utilizado para pruebas gravimétricas.

En este caso no serían recomendables las técnicas electroquímicas como la R_p y el método de extrapolación de Tafel, ya que indicarían una velocidad de corrosión mucho

mayor a la esperada.

En el caso de la solución de HCl 1:1 la velocidad de corrosión obtenida por las dos técnicas electroquímicas probadas, es del mismo orden de magnitud que la obtenida gravimétricamente.

De acuerdo con el diagrama de equilibrio E-pH estas condiciones de trabajo corresponden a la corrosión del metal, por lo que la medición de la velocidad de corrosión instantánea es representativa del proceso de corrosión.

En el caso en el que las técnicas electroquímicas sean aplicables, como en el HCl, aportan además información sobre el mecanismo de disolución del metal.

A través de la pendiente de Tafel puede determinarse la naturaleza del control del proceso de corrosión. En lo que se refiere al bronce estudiado y por los valores de las pendientes de Tafel obtenidas, puede esperarse un control catódico para soluciones de HCl y NaCl. Sin embargo, solo en el caso del HCl los valores de las pendientes de Tafel del proceso anódico son característicos de un proceso controlado por activación.

5.3) PRODUCTOS DE CORROSION

De acuerdo a la información revisada,^{15,21} la naturaleza de los productos de corrosión de acuerdo a su color sería:

Prueba en NaCl 0.5M durante 14 días: El color rojizo sería del Cu_2O formado, y el verde de la formación de $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Prueba en NaCl 0.5M durante 50 días: El color rojizo sería Cu_2O , el grisáceo CuCl , el verde $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, el oscuro CuO .

Prueba en Na_2SO_4 0.5M durante 14 días: El color rojizo sería Cu_2O , las zonas oscuras podrían ser CuO y Cu_2S , la zona azulosa CuS .

Prueba en Na_2SO_4 0.5M durante 50 días: El color rojizo Cu_2O , la zona oscura podría ser CuO y Cu_2S , la zona azulosa CuS .

Cabe hacer notar, que la corrosión es más uniforme en las superficies de las muestras sumergidas en NaCl, en comparación a la de las muestras sumergidas en Na_2SO_4 , que presentan picaduras, lo que la hace más peligrosa.

4.4) Comportamiento del HCl 1:1 como Solución de Limpieza de Productos de Bronces Oxidados

En la fig. 44, se presenta la influencia de los ciclos de limpieza en HCl 1:1 de probetas de bronce sumergidas durante 24 hrs. en una solución de la misma composición y características que la solución limpiadora propuesta. El objetivo de este ensayo fue aportar información sobre la inmersión prolongada del bronce en este medio. La prueba realizada por triplicado señala de una manera inequívoca que una probeta de bronce libre de productos de oxidación se corroerá ya que en todos los casos se obtiene una pendiente positiva, y cada ciclo de limpieza contribuye a la corrosión del metal.

Lo mismo puede decirse para las pruebas efectuadas durante ocho días (Fig. 45).

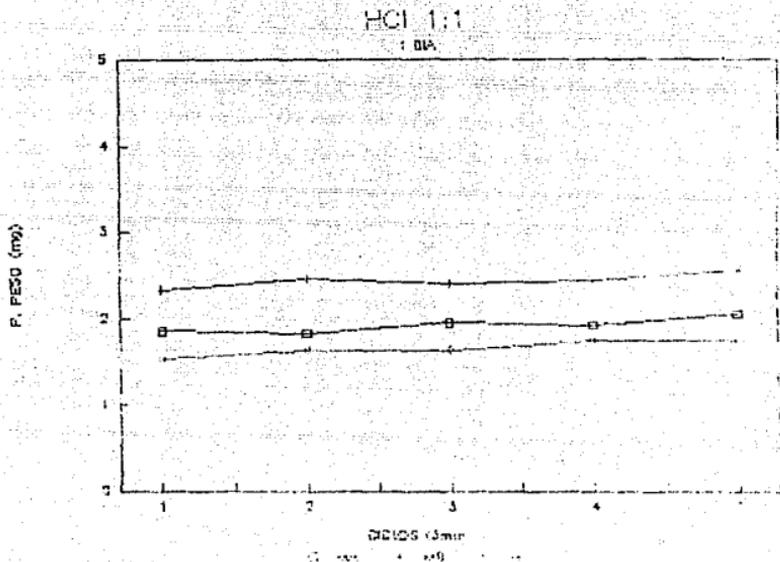


Fig. 44. Gráfica de Pérdida de Peso vs Ciclos de Limpieza para 3 muestras de Bronce sumergidas en HCl 1:1 durante un día.

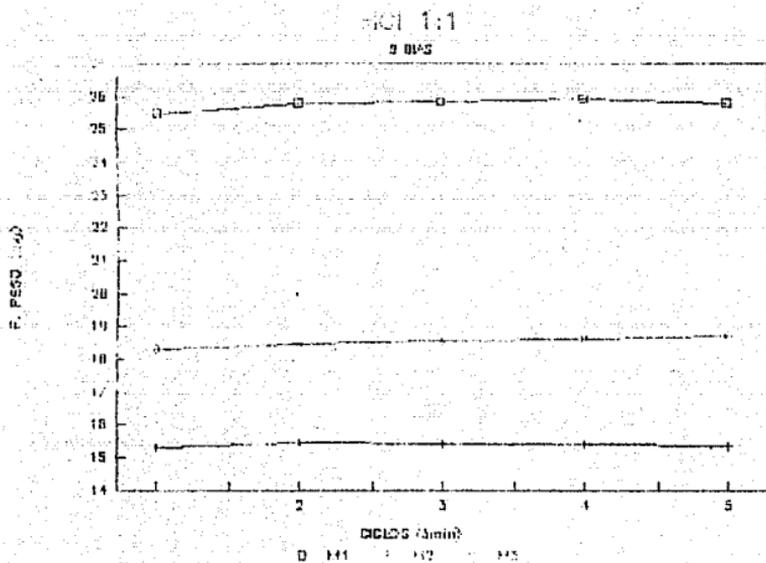


Fig. 45. Gráfica de Pérdida de Peso vs Ciclos de Limpieza para 3 muestras de Bronce sumergidas en HCl 1:1 durante 8 días.

Por lo que se refiere a la limpieza de los productos de corrosión de las probetas sumergidas en NaCl y Na₂SO₄ la efectividad de la limpieza con HCl 1:1 se pone de manifiesto, ya que despues del primer ciclo de limpieza las probetas se pueden considerar prácticamente limpias (figs. 46 y 47).

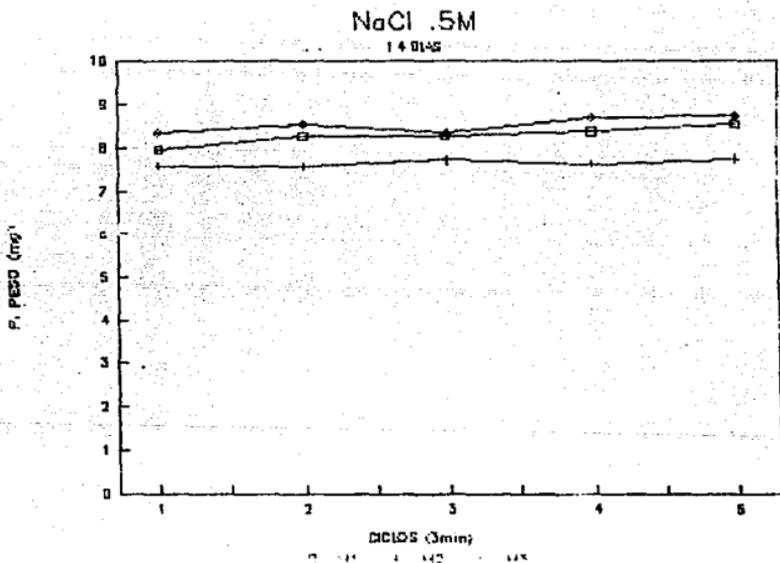


Fig. 46. Gráfica de Pérdida de Peso vs Ciclos de Limpieza para 3 muestras de Bronce sumergidas en NaCl .5M durante 14 días.

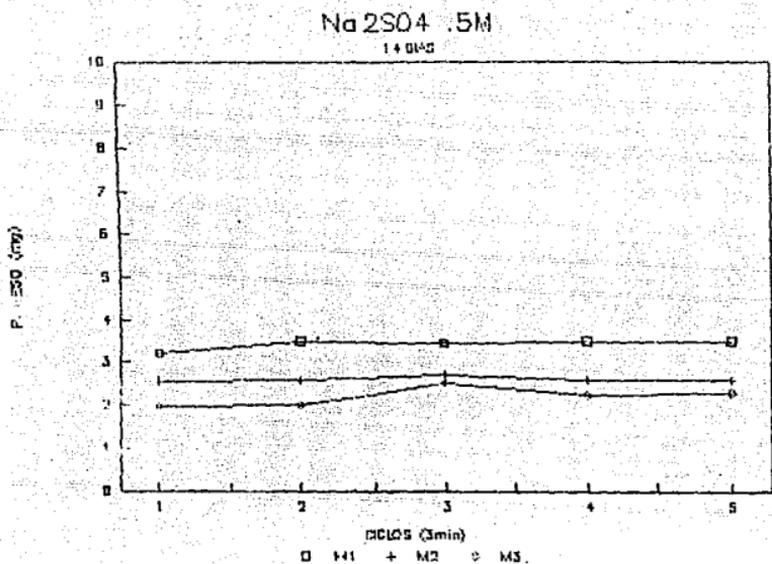


Fig. 47. Gráfica de Pérdida de Peso vs Ciclos de Limpieza para 3 muestras de Bronce sumergidas en Na₂SO₄ .5M durante 14 días.

Un problema a considerar es la poscorrosión del bronce. fig. 48, que se ve incrementada por la presencia de HCl remanente del proceso de limpieza. Esto es debido a lo difícil que es eliminar a los iones Cl^- por los métodos convencionales de lavado, y que, estando presentes en el bronce causan el fenómeno denominado "Cancer de los Bronces" (ver apéndice C), por lo que, a pesar de que el uso de HCl como agente de limpieza de los óxidos formados en los bronce, es bastante efectivo, también tiene varias limitantes.

Para su uso adecuado se tendría que tomar en cuenta:

- a) Sería aplicable sólo a piezas pequeñas o de fácil manejo.
- b) No se debe de aplicar en el metal libre de óxido.
- c) Se aplicaría de preferencia, en aquellas piezas en las cuales sus productos de corrosión contengan al ión Cl^- .
- d) Las piezas limpiadas con esta solución, deberán ser tratadas a parte, con otro método de limpieza que elimine los cloruros (ver apéndice C).

Los métodos utilizados tradicionalmente para limpiar los óxidos de los bronce, requieren de mucho tiempo para eliminarlos, dependiendo del estado en que se encuentren las piezas, por lo que, la principal ventaja que presenta el uso del HCl, es la rapidez con la que elimina los óxidos, logrando así un gran ahorro en el tiempo y costo de limpieza de los bronce. Sin embargo, debido al valor histórico de las piezas, y de los posibles efectos que pudiera tener sobre estas, su uso no es muy recomendable, a menos que el

estudio previo del estado de la pieza y de su conservación posterior lo permitan.



(a)



(b)

Fig. 48. a)Aspecto de una muestra de Bronce 50 días después de haber sido limpiada con HCl 1:1.

b)Aspecto de una muestra de Bronce que fue limpiada con HCl 1:1 para eliminar productos de poscorrosión.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

De los resultados experimentales obtenidos se puede concluir lo siguiente:

La solución de HCl 1:1 es muy efectiva para remover los productos de oxidación en bronce, pero debido a sus efectos secundarios, su uso queda muy restringido.

Para evaluar la velocidad de corrosión de los bronce en periodos largos de tiempo, en los medios que simulan sus condiciones en la atmósfera, son más confiables los resultados que se obtienen en el método de pérdida de peso que los obtenidos por pruebas electroquímicas instantaneas, debido a la capa pasivante que se forma en el material estudiado.

El método de extrapolación de Tafel proporciona información valiosa para entender el comportamiento electroquímico de las soluciones estudiadas. Principalmente para evaluar la agresividad de las soluciones limpiadoras de una manera mucho más rápida.

Las capas de óxidos formadas en los bronce contribuyen a disminuir considerablemente su velocidad de corrosión.

APENDICE

APENDICE A

COMPOSICION QUIMICA DEL MATERIAL ESTUDIADO

(BRONCE C)

% EN PESO

Cu - Rem.

Sn - 8.84

Zn - 0.24

Ni - 0.028

Fe - 0.02

Pb - 0.004

CARACTERISTICAS*

C52100 92Cu-8Sn

Nombre Comercial: Nombre previo comercial:

Bronce Fosforoso, 8% C

ESPECIFICACIONES:

ASTM, Productos Planos: B103, Barra: B103, B139. En Forma de

Varilla: B139. Alambre: B153.

SAE. J463

Gubernamental: MIL-E-23765.

COMPOSICION QUIMICA:

Limites de Compuestos: 90.5 a 92.8Cu, 7 a 9Sn, 0.03 a 0.35P,

0.05maxPb, 0.1maxFe, 0.2maxZn.

APLICACIONES:

Usos Típicos: Para condiciones más severas que el C51000.

Arquitectura: Platos de soporte para puentes. Canceleria:

Barras de molino, fuelles, discos de embrague, diafragmas, broches para fusibles, mangas de bujes, muelles, partes para interruptores, alambres para cepillos. Industrial: Canceleria química, láminas, maquinaria textil, varillas para soldadura.

PROPIEDADES MECANICAS:

Resistencia a la tensión: ver ref. 4.

Dureza: ver ref. 4.

Modulo de Elasticidad: Tension, 110 GPa (16×10^6 psi);
resistencia al corte, 41 GPa (6×10^6 psi).

Resistencia a la fatiga: Carga, 1mm (0.04in) de espesor, H04
templado: 150 MPa (22ksi) a 10^8 ciclos.

DENSIDAD:

8.8 Mg/m^3 (0.318 lb/in^3) a 20°C (68°F).

PROPIEDADES TERMICAS:

Temperatura en estado liquido: 1020°C (1880°F).

Temperatura de solidificación: 880°C (1620°F).

Coefficiente termico de expansión: Lineal, $18.2 \mu\text{m/mK}$ ($10.1 \mu\text{in/in}^\circ\text{F}$) de 20 a 300°C (68 a 572°F).

Calor específico: 380 J/kgK ($0.09 \text{ Btu/lb}^\circ\text{F}$) a 20°C (68°F).

Conductividad termica: 62 W/mK ($36 \text{ Btu/ft}^\circ\text{F}$) a 20°C (68°F).

PROPIEDADES ELECTRICAS.

Conductividad eléctrica: Volumétrica, 13% IACS a 20°C .

Resistividad eléctrica: $133 \text{ n}\Omega\text{m}$ a 20°C (68°F).

CARACTERISTICAS DE FABRICACION:

Maquinabilidad: 20% de C36000, libre de latón.

Formabilidad: Buena capacidad para ser trabajado en frío, estampado, formado, doblado, cortado y estampado: poca capacidad para ser estampado en caliente.

Soldadura: Soldable, excelente resistencia a la soldadura de latón. Buena resistencia a la soldadura gas metal-arco de punto. Medianamente resistente a la soldadura de costura, metal-arco, y gas oxicomcombustible.

Temperatura de recocido: De 475 a 675°C (900 a 1250°F).

APENDICE B
 COMPOSICION QUIMICA DE LAS ALEACIONES
 COBRE-ESTANO⁷

DENOMIN. ASTM	NOMBRE TRADIC.	Cu	Pb	Fe	Sn	Zn	P	OTROS ELEMEN.
C50100		Rem. .05	.05	.50-.80	-	.01-.05	-	-
C50200		Rem. .05	.10	1.0-1.5	-	.04	-	-
C50500	BRONCE AL FOSFORO 1.25% E:	Rem. .05	.10	1.0-1.7	.30	.03-.35	-	-
C50700		Rem. .05	.10	1.5-2.0	-	.30	-	-
C50710		Rem. -	-	1.7-2.3	-	.15	.10-.40	NI
C50715		Rem. .02	.05-.15	1.7-2.3	.025-.04	-	-	-
C50800		Rem. .05	.10	2.6-3.4	-	.01-.07	-	-
C50900		Rem. .05	.10	2.5-3.8	.30	.03-.30	-	-
C51000	BRONCE AL FOSFORO 5% A:	Rem. .05	.10	4.2-5.8	.30	.03-.35	-	-
C51100		Rem. .05	.10	3.5-4.9	.30	.03-.35	-	-
C51800	BRONCE AL FOSFORO	Rem. .02	-	4.0-6.0	-	.10-.35	.01	Al
C51900		Rem. .05	.10	5.0-7.0	.30	.03-.35	-	-
C52100	BRONCE AL FOSFORO 8% C:	Rem. .05	.10	7.0-9.0	.20	.03-.35	-	-
C52400	BRONCE AL FOSFORO 10% D:	Rem. .05	.10	9.0-11	.20	.03-.35	-	-

ALEACIONES COBRE-ESTAÑO

DENOM.

ASTM	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Sb	Ni	S	P	Al	Si	Mn
C90200	91-94	6-8	.3	.50	.2	.2	.5	.05	.05	.005	.005	-
C90250	89-91	9-11	.3	.50	.25	.2	.8	.05	.05	.005	.005	.1
C90300	86-89	7.5-9	.3	3-5	.2	.2	1	.05	.05	.005	.005	-
C90500	86-89	9-11	.3	1-3	.2	.2	1	.05	.05	.005	.005	-
C90700	88-90	10-12	.5	.50	.15	.2	.5	.05	.3	.005	.005	-
C90710	Rem.	10-12	.25	.05	.1	-	.1	-		.005	.005	-
									.5-1.2			
C90800	85-89	11-13	.25	.25	.15	.2	.5	.05	.3	.005	.005	-
C90810	Rem.	11-13	.25	.3	.15	.2	.5	.05		.005	.005	-
									.15-.8			
C90900	86-89	12-14	.25	.25	.15	.2	.5	.05	.05	.005	.005	-
C91000	84-86	14-16	.2	1.5	.1	.2	.8	.05	.05	.005	.005	-
C91100	82-85	15-17	.25	.25	.25	.2	.5	.05	1	.005	.005	-
C91300	79-82	18-20	.25	.25	.25	.2	.5	.05	1	.005	.005	-
C91600	86-89		.25	.25	.2	.2		.05	.3	.005	.005	-
		9.7-10.8						1.2-2				
C91700	84-87		.25	.25	.2	.2		.05	.3	.005	.005	-
		11.3-12.5						1.2-2				

APENDICE C

PATINA

Las capas de productos de corrosión que cubren los objetos hechos de cobre son llamadas pátina. Este termino es bastante general y frecuentemente comprende varios colores, texturas y composición química que el cobre, estaño, plomo y zinc son capaces de desarrollar. Las características de la pátina formada, dependen de la acción que tenga el medio ambiente sobre el metal.

Las pátinas más comunes en el cobre están compuestas de óxidos, sulfuros, carbonatos, cloruros y silicatos, y varias combinaciones de estos compuestos. La pátina formada en aire húmedo consiste de óxidos, carbonatos y sulfatos, de acuerdo a las impurezas y contaminantes que contenga el aire. Practicamente, todos los minerales en los que se encuentra el cobre en la naturaleza, han sido identificados como pátina en piezas de cobre y bronce²⁴:

OXIDOS

CUPRITA	Cu_2O	ROJO RUBI
TENORITA	CuO	NEGRO

CARBONATOS

MALAQUITA	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	VERDE
AZURITA	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	AZUL

SULFUROS

COVALITA	CuS	AZUL INDIGO
CALCOGITA	Cu_2S	NEGPUSCO PROXIMO A GRIS

BORNITA	Cu_3FeS_3	CAFE-BRONCE CON EMPANAMIENTOS PURPURA.
ENARGITA	Cu_3AsS_4	NEGRO-GRISACEO
	CLORUROS	
ATACAMITA	$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	VERDE OSCURO A BRILLANTE.
NANTOKITA	$CuCl$	DE INCOLORO A BLANCO O GRISACEO.
	SILICATOS	
CRISOCOLA	$CuSiO_3 \cdot 2H_2O$	VERDE AZULOSO.

En aire no contaminado, las reacciones que transforman la superficie de los bronce, se realizan a bajas velocidades, permitiendo la aparición de una capa lisa y delgada, la cual permite que el contorno original del objeto permanezca distinguible. Con referencia a los bronce antiguos esto se conoce como pátina "noble".

En algunas ocasiones, aparecen unas manchas de color verde brillante en la pátina de los bronce, la cual crece simultaneamente en profundidad y radialmente, consumiendo el metal que se encuentra debajo de ellas de una manera parecida al de una picadura. La aparición de este tipo de corrosión es referida como "maligna" o "cáncer o enfermedad de los bronce" (bronze disease). De acuerdo a lo revisado por Rathgen¹⁵ las manchas fueron analizadas químicamente aproximadamente en 1860, y estaban formadas por la presencia

de iones cloruro. De aquí se asumió que la causa del cáncer de los broncees era por la contaminación de la pátina por los cloruros procedentes del medio ambiente durante el entierro o exposición del bronce en medios marinos (para mayor información consultar ref.15).

ALGUNOS METODOS DE LIMPIEZA

Eliminación Total de la Pátina

A) Soluciones Acidas:

I) Sumergir el objeto en una solución al 15% de ácido fórmico, ácido cítrico o ácido tartárico, a los cuales les ha sido añadido de 0.2-0.5% en volumen de gelatina o Agar. Colocarlo en un baño de vapor y mantener la temperatura entre 60 y 70°C durante el tratamiento. Tan pronto como el objeto adquiera un color rojo en su superficie; que es la formación de óxido cuproso, en parte del ya existente, y en parte por el formado por la capacidad de reducción del ácido usado, quitar el objeto del baño de limpieza.

II) Cubrir el objeto con una mezcla de: 150g de polvo de Al, 8g de "animal glue", 10ml de agua caliente y 4ml de glicerina. Después de 24 hrs. poner el objeto en un contenedor con agua caliente hasta que se disuelva el "animal glue". Si quedan todavía remanentes de óxido muy notables, repetir el procedimiento.

B) Soluciones Alcalinas:

1

I) Remoje el objeto en una solución que contenga: 30g de hidróxido de sodio, 30g de fosfato trisódico, 20g de silicato de sodio, 13g de pirofosfato tetrasódico, 2g de " β -naphthol" y 5ml de un detergente no iónico en 1 litro de agua, por varias horas hasta que se disuelva cualquier material calcareo presente. Remover el objeto de la solución.

II) Subsecuentemente sumergir el objeto en un reactivo de composición: 120g de hidroxido de sodio, 40ml de glicerina y 2g de " β -naphthol" en un litro de agua.

III) Cualquier apariencia rojiza que permanezca después del tratamiento se lava con la mezcla dada en la parte AII.

2

I) Disolver 37.2g de tetraacetato diamina etileno de sodio (Komplexon II) en un litro de agua.

II) Disolver 54g de cloruro de amonio en 200ml de agua, añada 350ml de amonio (25%) diluyalo a un litro. Esta es una solución Buffer con pH=10.

III) Añada 50% en vol. de la solución Buffer a la solución II y sumerja la pieza a temperatura ambiente. Mantenga el tratamiento hasta que la pieza este limpia.

3

I) Aplique con una brocha una solución al 2% de β -naphthol o curiurool en la pieza corroida. Sumergjala en pasta de

aluminio y posteriormente en una solución al 15-20% de hidróxido de sodio.

C) Lavado Electrofítico:

I) Quitar la tierra y grasa de la pátina por inmersión en un agente de limpieza alcalino que contenga: 20g fosfato trisódico, 20g pirofosfato trisódico, 20g tripolifosfato de sodio, 10g de silicato de sodio, 20g de hidroxido de sodio, 8ml de detergente y 2g de β -naphthol en un litro de agua.

II) Poner la pieza en un contenedor de vidrio que contenga una solución de hidróxido de sodio en agua destilada, para que forme una espuma al momento de ser añadida. Quitarla después de que la espuma forme una capa de 2.5-7.5cm que cubra a la pieza.

III) Enrollar la pieza en una malla de cobre y colgarla de un vástago de cobre en el baño electrofítico. Si se dispone de un anillo de MgO_2 o PbO_2 , colocarlo en el fondo del recipiente e inserte la pieza en éste.

IV) Coloque la pieza como cátodo, y una placa de acero inoxidable o níquel de ánodo, y haga pasar un potencial cercano a los 5V. Mantenga el tratamiento hasta que la apariencia sea metálica.

Norma ISO-DIS 8407²⁰

Procedimientos de limpieza química para la remoción de productos de corrosión:

Cobre y sus Aleaciones:

Designación C.2.1: 500ml de ácido clorhídrico (HCl).

$\rho=1.19\text{g/ml}$), diluido a 1000ml con agua destilada. De 1 a 3 min., a una temperatura de 20 a 25°C. Deaerar la solución con N_2 puro para disminuir la remoción del metal base.

Designación C.2.2.: 4.9g de cianuro de sodio (NaCN), diluido a 1000ml con agua destilada. De 1 a 3 min., a una temperatura de 20 a 25°C. Para remover los sulfuros de cobre que no hayan podido ser eliminados mediante el tratamiento con ácido clorhídrico.

Designación C.2.3.: 100ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , $\rho=1.84\text{g/ml}$) diluido a 1000ml con agua destilada. De 1 a 3min a una temperatura de 20 a 25°C. Remover los productos de corrosión despues del tratamiento, minimizar la redepositación de cobre sobre la superficie de la muestra.

Designación C.2.4.: 120ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , $\rho=1.84\text{g/ml}$), 30g de dicromato de sodio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) diluido a 1000ml con agua destilada. De 5 a 10 seg. a una temperatura de 20 a 25°C. Para remover el cobre redepositado en el tratamiento con acido sulfúrico.

Designación C.2.5.: 54ml de ácido sulfúrico ($\rho=1.84\text{g/ml}$) diluido a 1000ml con agua destilada. De 30 a 60min. a una temperatura de 40 a 50°C. Deaerar la solución con N_2 . se recomienda cepillar durante 3 o 4 seg. para remover los productos de corrosión que se presenten por reinmersión.

ELIMINACION DE CLORUROS MEDIANTE SESQUICARBONATO DE SODIO

Este método fue originalmente recomendado para la

estabilización de objetos de hierro, y posteriormente se aplicó para bronce con productos de corrosión.

aunque se disponen de otros métodos para el tratamiento del cáncer de los bronce, el sesquicarbonato de sodio es preferido en casos donde la corrosión esta muy extendida y particularmente activa. Esto es debido a que el sesquicarbonato de sodio actúa removiendo la capa de cloruro cuproso, cuando los otros métodos (i.e. el uso de óxido de plata o benzotriazol) solo forman una barrera física entre el cloruro cuproso y la atmósfera. Esto crea la posibilidad de que el cáncer se active después de algun tiempo.

Este método normalmente se aplica sumergiendo las piezas en una solución al 5% w/v de sesquicarbonato de sodio, el cual se cambia semanalmente o hasta que se tiene cloruro libre. El British Museum Research Laboratory cambiaba la solución diariamente o más frecuentemente cuando la solución se tornaba azul. Cuando se calentaba la solución el proceso de limpieza se completaba en unas pocas semanas. Semejante frecuencia no es muy conveniente, pero cuando la solución es cambiada semanalmente, en algunas ocasiones los objetos tardan varios años en estabilizarse (para mayor información ver ref. 15 y 21).

APENDICE D

TRATAMIENTO DE LA SOLUCION DE LIMPIEZA

Anteriormente la mayoría de las soluciones utilizadas en el laboratorio se tiraban directamente al drenaje cuando ya no tenían ninguna utilidad, contribuyendo a la contaminación ambiental al desechar soluciones muy ácidas o muy alcalinas, que alteran el equilibrio ecológico.

En nuestro caso para evitar este tipo de problema, a la solución de HCl 1:1 se le da un tratamiento con una solución de NaOH al 50% hasta la neutralización de la solución ácida.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1) Consejo Internacional para el Desarrollo del Cobre. "El Cobre y sus Aleaciones en la Tecnología". Editada por el Centro Español de Información del Cobre. Madrid, 1974.
- 2) West, J.. "Basic Corrosion and Oxidation". Wiley, New York, 1980.
- 3) López, M.F.. "Estudio Sobre la Resistencia a la Corrosión de Electrodepósitos de Bismuto". Tesis, UNAM, 1988.
- 4) Evans, V.R.. "An Introduction To Metallic Corrosion". Arnold, London, 1981.
- 5) Vásquez, M.R.. "Métodos de Ensayo para Determinar la Eficiencia Electroquímica de Anodos de Sacrificio". Tesis, UNAM, 1988.
- 6) Summers, B.D.. "Manual de Química". Grupo Editorial Iberoamericano. México, 1983.
- 7) Pourbaix, Marcel. "Atlas D'Equilibres Electrochimiques". Paris, Gauthier, 1963.
- 8) Perez Lopez, Tezozomoc. "Comportamiento Electroquímico del Titanio en Acido Sulfúrico". Tesis, UNAM, 1990.
- 9) Denaro, A.. "Elementary Electrochemistry". Butterworths, London, 1979.
- 10) Coordinador Gonzáles, F.J.. "Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión". Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, España, 1984.
- 11) Shreir L.L.. "Corrosion". Newnes-Butterworths, Vol. 1. London, England 1979.

- 12) UHLIG. "Corrosion Hand Book". The Electrochemical Society Inc., N.Y., U.S.A., 1948.
- 13) Yuichi Ishikawa and Kenzo Mikada. "Evaluation of Corrosion Rate of Copper Alloys by Means of Polarization Measurement". NACE, Vol. 36, No. 12, December 1980, pgs. 649-653.
- 14) R.J. Tylor and I.D. Macleod. "Corrosion of Bronzes on Shipwrecks -A Comparison of Corrosion Rates Deduced from Shipwrecks Material and from Electrochemical Methods-". NACE, Vol. 41, No. 2. February 1985, pgs. 100-104.
- 15) Stambalov, T.. "The Corrosion and Conservation of Metallic Antiquities and Works of Art". Amsterdam, Central Research Laboratory for Objects of Art and Science, s/f.
- 16) S.K. Chawla and J.H. Payer. "A Thermodynamic Perspective of Copper Tarnishing in Moist Air-SO₂". NACE. Vol. 46, No. 10, October 1990, pgs. 860-868.
- 17) Donald A. Dolske and John D. Meakin. "Acid Deposition Impacts on Historic Bronze and Marble Statuary and Monuments". M.P., November 1991, pgs. 53-57.
- 18) V. Feliu and S. Feliu. "A Noniterative Method for Determining Corrosion Parameters from a Sequence of Polarization Data". Corrosion NACE, Vol. 42, No. 3, March 1986, pgs. 151-156.

- 19) López, W.. "Conservación de las Láminas de Grabado Calcográfico. Parte II. Limpieza de las Láminas Calcográficas: Medios Ácidos". VIII Congreso de Conservación de Bienes Culturales. Valencia, España, Septiembre 1990, pag. 597.
- 20) "Nuevas Tecnologías Anticorrosivas en la Protección de Metales en la Atmósfera. (Memorias de Anteproyecto -Anexo ISO/DIS 8407)". Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid, Enero 1988.
- 21) Cushing, Daniel. "Corrosion and Corrosion Products of Ancient Non-Ferrous Metals". On Application of Science in Examination of Works of Art. Boston, Museum of Fine Arts, 1980, pgs. 109-138.
- 22) A.S.M. International. "Metals Hand-Book, Prop. and Selection Nonferrous Alloys and Pure Metals". Vol. 2, 9th ed., U.S.A. 1988.
- 23) Annual Book of ASTM Standards. "Copper and Copper Alloys". Section 2, Vol.02.01, U.S.A. 1989.
- 24) W.A. Oddy and M.J. Hughes. "The Stabilization of Active Bronze and Iron Antiquities by the use of Sodium Sesquicarbonate". Studies in Conservation, 15 (1970), pgs. 183-189.
- 25) American Foundrymen's Society. "Casting Copper-Base Alloys". A.F.S., Des Plaines, Illinois, U.S.A. 1984.

- 26) A.S.M. International. "Metals Hand-Booky. Surface Cleaning, Finishing and Coating". Vol. 5, 9th ed., U.S.A. 1988
- 27) A.S.M. International. "Metals Hand-Book, Corrosion". Vol. 13, 9th ed., U.S.A. 1988.
- 28) NACE. "Corrosion Basics -An Introduction-". NACE. U.S.A. 1984.
- 29) Orozco Gamboa, German. "Caracterización Electroquímica de Acero Galvanizado por Inmersión en Caliente, en Soluciones de Cloruro de Sodio y Cloruro de Amonio". Tesis, UNAM, 1991.
- 30) Genescá, J. y Avila, J.. "Métodos Electroquímicos para la Medición de la Velocidad de Corrosión". Curso Internacional de Corrosión, IMP, 1983.
- 31) Y. Meas V., W. López G., P. Rodríguez L., J. Avila, y J. Genescá L.. "Tres Métodos para Evaluar una Velocidad de Corrosión". Ingeniería Hidraulica en México. Enero-Abril de 1991, pgs. 21-35.
- 32) J. Gattens, Rutherford. "Productos de la Alteración Mineral en Objetos Metalicos Antiguos". En Cuadernillo. CLA. No. 4. 12p.
- 33) M. Organ, R.. "The Examination and Treatment of Bronze Antiquities". On Recent Advances in Conservation, Butterworths, London, 1963, pgs. 104-110.

34) NACE STANDARD TM0169-76. "Test Method, Laboratory Corrosion of Metals for the Process Industries". NACE, Houston, USA 1969.